



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Université Toulouse III Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Génie Civil*

Présentée et soutenue par

Moustapha SOW

Le 06 décembre 2016

Titre :

Réalisation d'éco-ciments par la valorisation de cendres volantes de charbon non conventionnelles issues de centrales thermiques Spreader Stoker

JURY

André Lecomte, Pr. Université de Nancy (Rapporteur)
David Bulteel, Pr. Ecole des Mines de Douai (Rapporteur)
Eric Garcia-Diaz, Pr. Ecole des Mines d'Alès (Examinateur)
Laurent Izoret, ATILH (Examinateur)
Rachida Idir, Chargée de Recherche, Cerema (Examinatrice)
Martin Cyr, Pr. Université Toulouse III Paul Sabatier (Directeur de thèse) *Christelle Tribout, MCF Université Toulouse III Paul Sabatier (Co-Directrice de thèse)*

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGEP)* **Unité de recherche :** *Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC)*
Directeur(s) de Thèse : *Christelle Tribout et Martin Cyr*

Résumé

L'objectif principal de cette thèse a été d'évaluer le potentiel de valorisation des cendres volantes de charbon issues de centrales thermiques Spreader Stoker (Cendres Volantes Spreader Stoker), dans la fabrication d'éco-ciments sur l'île de La Réunion. Nous avons dans un premier temps effectué une caractérisation physico-chimique des CVSS et vérifié leur réactivité. Deux voies de valorisation ont ensuite été retenues, l'une qui ne présente pas de valeur ajoutée mais qui permet de valoriser un volume important de CVSS par une stabilisation dans des matrices à base de ciment, l'autre qui offre une valeur ajoutée aux CVSS par une incorporation dans la fabrication de ciments composés. Le relargage en lixiviation a été étudié pour la première voie de valorisation retenue, puis, les effets des CVSS dans les matrices à base de ciment, notamment le rôle des imbrûlés contenus dans les cendres, ont été évalués aux états frais, durcissant et durci, suivi d'une petite exploitation numérique des données expérimentales. Enfin, une étude de durabilité sur des bétons à base de ciments de laboratoire a été faite par une approche comparative avec la pouzzolane naturelle, qui est actuellement utilisée pour la fabrication de ciments composés sur l'île de la Réunion.

Motsclés : Cendres volantes ; Spreader Stoker ; Valorisation ; Fabrication de ciments ; Eco-ciments

Abstract

The main objective of this project was to evaluate the potential of coal fly ash from Spreader Stoker thermal power plants (Spreader Stoker Coal Fly Ash) in the manufacture of eco-cements in Reunion Island. We first performed a physico-chemical characterization SSCFA and verified its reactivity. Two valorisation paths were chosen, one of which did not present any added value but which permit to value a large quantity of SSCFA by stabilization in cement-based matrices, the other which offers added value to SSCFA by incorporating it in the manufacture of composed cements. Leachate release was studied for the first path of valorisation, and then the effects of SSCFA in the cement matrices, especially the unburned particles contained in SSFCA, were evaluated in fresh, hardening and hardened states, followed by a small numerical exploitation of the experimental data. Finally, a sustainability study on concretes based on laboratory cements was made using a comparative approach with natural pozzolana, which is currently used for the manufacture of composite cements in Réunion Island.

Keywords: Coal fly ash; Spreader Stoker; Valorisation; Cement manufacturing, Eco-cement

REMERCIEMENTS

Cette thèse n'aurait pu être menée à bien sans le soutien et l'aide de nombreuses personnes...

MERCI tout d'abord à mes encadrants, Monsieur Martin Cyr, Professeur des universités et Madame Christelle Tribout, Maître de conférences à l'Université Paul Sabatier Toulouse III, ainsi qu'à Julie Hot, aujourd'hui Maître de conférences à l'IUT Génie Civil de Toulouse III ayant joué le rôle d'encadrant remplaçante durant une partie de ma thèse, pour leur gentillesse, leur assistance, leurs précieux conseils et directives. Je souhaite également les remercier pour leurs relectures, leurs nombreuses corrections et remarques afin de finaliser ce manuscrit dans les temps, sans oublier le travail accompli pour ma soutenance de thèse tant redoutée. Sans vouloir en faire trop, vous avez été au top ☺ !

MERCI à Monsieur André Lecomte, Professeur des Universités à Nancy et Monsieur David Bulteel, Professeur à l'école des Mines de Douai pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire et pour leur apport dans cette version finale. Je remercie également dans ce sens les membres du jury qui ont examiné ce travail : Monsieur Eric Garcia-Diaz, Professeur à l'école des mines d'Alès, qui a accepté de présider mon jury de thèse, Madame Rachida Idir, Chargée de Recherche au CEREMA (Encore merci pour le fichier magique!), et Monsieur Laurent Izoret, Directeur délégué Produits et Applications à l'ATILH.

MERCI à toutes ces personnes côtoyées au sein du LMDC, le personnel technique (du service Mécanique que j'ai le plus sollicité, puis des services Physique et Chimie que j'ai pas mal embêtés aussi), pour leur grande aide à mon travail expérimental mais aussi pour leur sympathie, les différents enseignants chercheurs qui ont su partager leurs connaissances avec moi et me prodiguer de bons conseils, les nombreux doctorants rencontrés au sein du LMDC que j'aurai aimés pouvoir citer individuellement, notamment les collègues de bureau (qui se reconnaîtront) grâce à qui le fait d'aller travailler au labo a toujours été un réel plaisir !

MERCI à Monsieur Nicolas Schmutz qui a proposé cette étude au LMDC, à feu Monsieur Christian Ode ancien directeur de la Compagnie Industrielle des Cendres et Mâchefers qui a financé cette thèse et qui était d'une extrême gentillesse, mes sincères remerciements vont également à Madame Ode qui a pris en main la compagnie et a continué à soutenir ce projet après la perte de son mari.

INTRODUCTION GENERALE

Enfin, le meilleur pour la fin, **MERCI** à mes compagnons de toujours sur Toulouse, Ibou, Cheikh, Wagna, Karim, Momo, John, Oumar, pour les loisirs partagés, leur compagnie et leur soutien (aussi petit soit-il lol), mes 4 frères et ma sœur <3, qui pourront enfin me traiter de Docteur en maçonnerie, mon père, qui a toujours su me motiver et me pousser à donner le meilleur de moi-même (désolé papa mais je n'ai pas pu finir cette thèse en moins de 2 ans comme tu me l'as demandé et pourtant j'ai carburé ☺), ma belle-famille, les Diallo-Auda de Nice ☺, avec une grosse mention à ma belle maman « mamie » Suzanne <3, sans qui il aurait certainement été impossible de tenir la cadence avec 2 enfants arrivés en début et en milieu de thèse, et bien évidemment ma Lady Sandy <3, qui m'aura épaulé comme très peu auraient pu le faire durant ces 3 années de travail à ne pas compter les heures... Ce serait vraisemblablement hypocrite de ma part de remercier ma fille et mon fils pour leur aide dans cette thèse car ils ne l'ont clairement pas facilitée ☺ (lol), cependant, (Santa Yalla !) je les remercie énormément pour le nouveau souffle apporté à ma vie et le bonheur qui en découle.

Enfin, je tenais à partager cette grosse pensée pour ma mère, partie juste avant le démarrage de cette thèse, qui m'aura poussé à me lancer dans l'enseignement et la recherche malgré mes doutes (et qui avait raison comme toujours en ce qui concerne ses enfants). Elle aura été un modèle d'humanité, qui m'inspire, sachant donner une superbe éducation dans tous les domaines à ses 6 enfants, tout en réussissant sa carrière de Professeur de médecine, et j'en passe... Que nos prières l'accompagnent.

MERCI

Sommaire

<u>INTRODUCTION GÉNÉRALE</u>	1
------------------------------------	---

PARTIE A: BIBLIOGRAPHIE

Introduction	9
I. Les cendres volantes de centrales thermiques (CVC).....	10
I.1. Généralités sur les cendres volantes de charbon (CVC)	10
I.2. Historique bibliographique sur les CVC	14
II. Les aspects réglementaires	14
II.1. Classification et réglementation en France et en Europe.....	14
II.2. Les cendres de Spreader Stoker par rapport aux normes en vigueur.....	16
III. Les centrales thermiques à charbon	17
III.1. Les foyers à charbon pulvérisé (CP)	17
III.2. Les grilles de combustion.....	18
III.2.1. Les principaux types de grilles.....	18
III.2.2. Le Spreader Stoker (SS)	19
IV. Caractéristiques des cendres volantes de charbon	22
IV.1. Composition chimique	22
IV.2. Caractéristiques physiques	24
IV.3. Caractéristiques minéralogiques	25
IV.4. Caractéristiques environnementales.....	26
V. Les effets des cendres volantes de charbon sur les matériaux à base de ciment	28
V.1. Effets positifs à l'incorporation des CVC siliceuses dans les matrices à base de ciment	28
V.1.1. Avantages à l'état frais	28
V.1.2. Avantages à l'état durci	29
V.2. Les effets négatifs des CVC à leur incorporation dans les matrices à base de ciment	32
V.2.1. Effets des imbrûlés et du carbone contenus dans les CVC à l'état frais	32
V.2.2. Effets des imbrûlés et du carbone contenus dans les CVC à l'état durci	34
V.3. Applications.....	36
V.3.1. Utilisation dans les ciments et bétons.....	36
V.3.2. Stabilisation/solidification de déchets	36
V.3.3. Fabrication de granulats légers.....	36
CONCLUSION	37

PARTIE B: PROCÉDURE EXPERIMENTALE ET MATERIAUX UTILISES

CHAPITRE B1: PROCÉDURES EXPERIMENTALES

Introduction	43
I. Méthodes de caractérisation physico-chimique	43
I.1. La granulométrie laser	43
I.2. Masse volumique réelle par la méthode hydrostatique.....	43
I.3. Détermination de la surface spécifique par la méthode Blaine.....	43
I.4. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET.....	44
I.5. Analyse Thermo Gravimétrique (ATG).....	44

I.6. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)	44
I.7. Analyses minéralogiques par diffraction de rayons X (DRX)	45
I.8. Perte au feu	45
I.9. Caractérisation chimique.....	45
I.9.1. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)	45
I.9.2. Microsonde	45
I.10. Granulomorphologie	46
I.10.1. Fonctionnement.....	46
I.10.2. Analyse des images	48
I.11. Colorimétrie avec spectrophotomètre	49
I.12. Mesure d'absorption de l'eau par les cendres- essais d'évaporométrie	50
II. Méthodes pour l'étude environnementale de cendres volantes Spreader Stoker (essais de lixiviation)	52
II.1. Fabrication des éprouvettes	52
II.2. Résistance en compression mono axiale	53
II.3. Caractérisation du comportement environnemental	53
II.4. Simulation du vieillissement à long terme	55
III. Essais sur pâtes et mortiers.....	56
III.1. Suivi de consommation de portlandite sur pâtes	56
III.2. Mesure de la consistance normalisée et du temps de prise sur pâte de ciment	56
III.3. Calorimétrie isotherme sur pâtes de ciments.....	57
III.4. Rhéologie de pâtes de ciment.....	58
III.4.1. Diamètre d'étalement au mini-cône	58
III.4.2. Mesure du temps d'écoulement au cône de Marsh	59
III.4.3. Mesure de paramètres rhéologiques	59
III.5. Mesure de la maniabilité LCL sur mortiers	60
III.6. Résistance mécanique en compression (Rc)	61
IV. Etude sur bétons	62
IV.1. Essais à l'état frais.....	62
IV.1.1. Affaissement au cône d'Abrams	62
IV.1.2. Mesure de la teneur en air occlus et de la masse volumique	62
IV.2. Résistances en compression sur cubes de béton	62
IV.3. Carbonatation	63
IV.4. Porosité accessible à l'eau.....	64
IV.5. Perméabilité à l'air (Cembureau)	64
IV.6. Porosité au mercure.....	65
IV.7. Migration des ions chlorures.....	66
IV.8. Attaque sulfatique externe selon un protocole issue des recherches de la FNTP [Messad (2009)]	68

CHAPITRE B-2 : CARACTERISATION DES MATERIAUX UTILISES

Introduction	73
I. Les matériaux utilisés pour l'étude environnementale à travers des essais de lixiviation	73
I.1. Le ciment pour la stabilisation	73
I.2. La chaux.....	74
I.3. Le laitier de hauts-fourneaux	75
I.4. Les cendres volantes à stabiliser	78
II. Les matériaux utilisés pour la fabrication de ciments de laboratoire	80
II.1. Description des matériaux	80

II.2. Caractéristiques physico-chimiques	81
III. Les matériaux additionnels utilisés pour la fabrication des mortiers et bétons	83
III.1. Formulation des bétons	83
III.2. Arrangement granulaire.....	84
Conclusion.....	85

CHAPITRE B-3 : LES CENDRES VOLANTES SPREADER STOKER (CVSS)

Introduction et rappels bibliographiques	89
I. Processus de combustion Spreader stoker versus Charbon Pulvérisé	91
I.1. Les chaudières à charbon pulvérisé (CP)	91
I.2. Chaudières Spreader Stoker	92
II. Caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques	93
II.1. Caractéristiques chimiques	93
II.2. Caractéristiques minéralogiques	95
II.3. Caractéristiques physiques	97
III. Les CVSS dans les pâtes et mortiers de ciment	100
III.1.1. Propriétés aux états frais et durcissant	100
III.1.2. Propriétés à l'état durci.....	104
CONCLUSION	106

PARTIE C: VALORISATION DES CENDRES VOLANTES SPREADER STOKER (CVSS) DANS DES MATRICES A BASE DE CIMENT

CHAPITRE C-1 : STABILISATION DES CVSS DANS DES MATRICES A BASE DE CIMENT

I. Introduction	109
I.1. Objectifs	109
I.2. Démarche et stratégie d'étude	110
II. Résistances en compression mono axiale	111
II.1. Démarche adoptée pour les essais de résistance en compression	111
II.1. Influence du temps de malaxage sur les résistances en compression	112
II.2. Influence de la quantité de cendres sur les résistances en compression	113
II.3. Influence du remplacement de ciment par de la chaux éteinte ou du laitier broyé	114
II.4. Synthèse et choix de formulation	115
III. Caractérisation du comportement environnemental après stabilisation	116
III.1. Démarche adoptée, protocoles choisis et notations utilisées	116
III.2. Les CVSS vis-à-vis des seuils de l'Arrêté Ministériel du 28/10/2010	117
III.3. Résultats des essais	119
III.3.1. Influence de la quantité de CVSS et du type d'essai sur la lixiviation après stabilisation.....	119
III.3.2. Influence de l'âge des corps d'épreuve et du remplacement de ciment par du laitier sur la lixiviation après stabilisation.....	124
III.3.3. Synthèse des résultats de lixiviation	127
III.4. Les éléments problématiques en termes de dépassement du seuil réglementaire	129
III.4.1. Cas du baryum	129
III.4.2. Cas du chrome	130
III.4.3. Cas du molybdène	131
III.4.4. Cas du sélénium	132

III.4.5. Cas des sulfates	133
III.5. Approche économique (Etude des coûts)	134
IV. Bilan et perspectives	135

CHAPITRE C-2 : REALISATION DE CIMENTS DE LABORATOIRE ET ETUDE EXPERIMENTALE A L'ECHELLE DU MORTIER

Introduction	139
I. Fabrication des ciments de laboratoire.....	139
I.1. Broyabilité des matériaux	139
I.2. Méthodes de broyage pour la fabrication de ciments	141
I.2.1. Le Broyage Commun des matériaux (B.C.) (co-broyage)	141
I.2.2. Le Broyage Séparé des différents matériaux (B.S.)	142
I.2.3. Le broyage séparé suivi d'un cobroyage afin d'avoir une Finesse Contrôlée équivalente pour tous les ciments fabriqués (F.C.)	143
I.3. Les ciments fabriqués	144
II. Résultats des ciments fabriqués en laboratoire.....	148
II.1. Surfaces spécifiques Blaine (SSB)	148
II.1.1. Effets du broyage commun (méthode B.C.) sur la finesse Blaine	148
II.1.2. Effet du broyage séparé (méthode B.S.) sur la finesse Blaine	149
II.1.3. Fixation de la finesse Blaine (méthode F.C.) des ciments fabriqués	151
II.2. Résultats sur pâtes / mortiers à l'état frais	152
II.2.1. Maniabilité LCL des mortiers à base des ciments de laboratoire	152
II.2.2. Mesure de propriétés rhéologiques sur des pâtes de ciment.....	156
II.3. Résultats à l'état durcissant sur pâtes	162
II.3.1. Consistance normalisée et temps de prise	162
II.3.2. Calorimétrie isotherme	163
II.4. Résultats sur mortiers à l'état durci	167
II.4.1. Effets du broyage commun (B.C.) sur les résistances en compression	167
II.4.2. Effets du broyage séparé (B.S.) sur les résistances en compression	170
II.4.3. Effets de la finesse constante (F.C.) sur les résistances en compression.....	176
II.5. Essais de colorimétrie	177
III. Bilan et exploitation des résultats obtenus sur mortiers	178
III.1. Bilan sur la maniabilité des mortiers en fonction du type de broyage	178
III.2. Bilan des résistances en compression sur les CEM II/A et CEM II/B	180
III.3. Exploitation des données par analyse en composantes principales et réseaux de neurones artificiels	182
III.3.1. Corrélation des données	182
III.3.2. Prédiction des surfaces spécifiques de ciment et des résistances en compression grâce à des réseaux de neurone artificiels (RNA)	185
Conclusion.....	190

CHAPITRE C-3 : ETUDE DE LA DURABILITE SUR BETONS

Introduction	193
I. Les bétons formulés	195
I.1. Choix des liants à étudier	195
I.2. Compositions des bétons.....	195
II. Résultats des essais effectués à l'état frais	197
III. Résistances en compression (Rc)	199

IV. Réseaux poreux des différentes formulations	204
IV.1. Porosité accessible à l'eau.....	204
IV.2. Perméabilité à l'air	205
IV.3. Porosimétrie au mercure sur les bétons de classe XS3	207
IV.4. Bilan sur le réseau poreux des bétons formulés	210
V. Diffusion des chlorures	211
V.1. Résultats des mesures des coefficients de diffusion.....	211
V.2. Mécanismes responsables des variations du coefficient de diffusion	213
V.2.1. Porosité du béton vs diffusion	213
V.2.2. Piégeage des Cl ⁻ vs diffusion.....	213
VI. Carbonatation accélérée	215
VI.1. Résultats des essais de carbonatation.....	215
VI.1.1. Mesure des profondeurs de carbonatation.....	215
VI.1.2. Cinétiques de carbonatation des bétons formulés	216
VI.2. Mécanismes responsables des variations de carbonatation.....	218
VI.2.1. Réseau poreux versus profondeur de carbonatation.....	219
VI.2.2. Consommation de portlandite versus profondeur de carbonatation.....	220
VII. Attaques sulfatiques externes	221
Bilan et conclusions	223
 <u>CONCLUSION GENERALE</u>	 227
 <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	 233
 <u>ANNEXES</u>	 247
 <u>TABLE DES ILLUSTRATIONS</u>	 279

INTRODUCTION GENERALE

Contexte de l'étude

La production du clinker, utilisé dans la fabrication du ciment, est responsable d'une part importante de l'émission des gaz à effet de serre dans le monde. De nos jours, la réduction de ces émissions grâce au remplacement d'une partie du clinker par différents types de fines minérales est un enjeu non seulement environnemental mais aussi économique et technologique. C'est dans ce rôle de fines minérales que les cendres volantes de centrales thermiques, sous-produits industriels, viennent s'insérer depuis plus d'un demi-siècle maintenant.

La problématique liée à ce sujet est que, pour certains marchés particuliers comme celui des Départements d'Outre Mer, il existe un potentiel de valorisation de sous-produits non encore exploités. C'est le cas notamment des cendres volantes issues de centrales thermiques de type Spreader Stoker, qui ne sont actuellement pas valorisées en techniques cimentières. En effet, ce type de cendres volantes est non-conforme à la norme en vigueur pour les cendres volantes [NF EN 450-1 (2012)], à cause du procédé de chaudière utilisé (Spreader Stoker) qui n'est pas référencé dans la dite norme.

Albioma (anciennement Séchilienne Sidec), qui est un acteur majeur de la production d'énergie dans les DOM, souhaite valoriser ses sous-produits dans des applications permettant d'écouler sa production annuelle s'élevant à 100 000 tonnes à la Réunion (pour une consommation de clinker annuelle de 238 000t).

Une étude préliminaire effectuée au LMDC de Toulouse a montré leur potentiel de réactivité dans des applications cimentaires. [Sow et al (2013)]. De plus, l'entreprise Compagnie Industrielle des Cendres et Mâchefers (CICM) qui finance ce projet évacue ces sous-produits de combustion vers des installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND) ou centres d'enfouissement car elles ne sont pas considérées comme déchets inertes selon l'Arrêté Ministériel du 28/10/2010 [A.M. (2010)]. Cela entraîne des coûts de gestion élevés et un problème de stockage à long terme compte tenu des quantités importantes de cendres produites et de la situation insulaire de la Réunion.

Une réutilisation de ces cendres serait donc bénéfique de différents points de vue :

- **Economique**, puisque les cendres volantes sont des sous-produits de combustion qui ont un coût de production faible. Leur valeur marchande dépendra de la demande et de leur disponibilité, en lien étroit avec leurs performances et leur proximité du lieu de fabrication des ciments. Cependant, cette valeur marchande restera inférieure à celle du clinker et permettra d'éviter des coûts de mise en centre d'enfouissement.
- **Environnemental**, vis-à-vis de la réduction des gaz à effet de serre et de la baisse consommation d'énergie par rapport à la production de clinker. De plus, cela permet aussi de limiter voire d'éviter leur enfouissement dans des décharges.

INTRODUCTION GENERALE

- **Technologique**, car il est reconnu que les propriétés pouzzolaniques des cendres volantes peuvent permettre d'améliorer les propriétés du béton notamment à l'état durci.

Il demeure néanmoins nécessaire, avant toute utilisation industrielle, de débloquent un certain nombre de verrous techniques et scientifiques, puisque ces cendres ne peuvent pas actuellement être considérées comme étant équivalentes aux cendres volantes de centrales thermiques à charbon pulvérisé, régies par la norme NF EN 450-1.

Le principal verrou technologique vient de la variabilité des cendres volantes dans le temps qui peut modifier les caractéristiques des liants fabriqués. Cette évolution peut alors induire des modifications des propriétés des matériaux élaborés avec ces éco-liants.

D'un point de vue scientifique, les principaux verrous sont :

- Les cendres de centrales thermiques à puissance réduite (comme c'est le cas à La Réunion) peuvent contenir de fortes quantités d'imbrulés, qui peuvent influencer leur comportement dans les matrices cimentaires. Il est nécessaire de mieux **comprendre le rôle du carbone imbrulé** sur les propriétés d'usage des liants, afin notamment de proposer des solutions pour une utilisation optimisée. Les données actuelles disponibles dans la littérature font principalement état d'un rôle néfaste sur l'action des agents entraîneur d'air (utilisés pour contrer les effets du gel/dégel), ce qui ne sera pas pertinent pour les applications insulaires.
- La fabrication de liants binaires (clinker + cendre) ou ternaires (clinker + cendre + pouzzolane) implique l'existence **d'interactions entre les constituants** qu'il convient de comprendre afin par exemple d'appréhender les effets des variations de proportions ou de caractéristiques des cendres.
- Les cendres volantes sont des sous-produits qui peuvent contenir des métaux lourds, ce qui nécessite alors d'évaluer les **interactions des polluants potentiels avec l'environnement**, en fonction notamment de leur piégeage dans la matrice des hydrates.

Cadre et objectifs du projet

Ce projet fait suite à des travaux préliminaires réalisés entre février et juin 2012 dans le cadre de l'évaluation du potentiel de valorisation dans des applications cimentaires de cendres volantes de charbon issues du procédé de combustion utilisés à La Réunion. Des résultats très encourageants ont été obtenus sur la réactivité des cendres, réactivité qui permettrait de fabriquer des ciments composés performants. Ces essais nécessitent néanmoins d'être complétés.

Le travail de cette thèse consiste à montrer que ces cendres volantes sont des éco-matériaux qui ne dégradent pas les propriétés de structuration et de durabilité des bétons. Compte tenu de l'évolution générale vers l'utilisation de produits à haute qualité environnementale, les cendres volantes participent au développement durable des matériaux

INTRODUCTION GENERALE

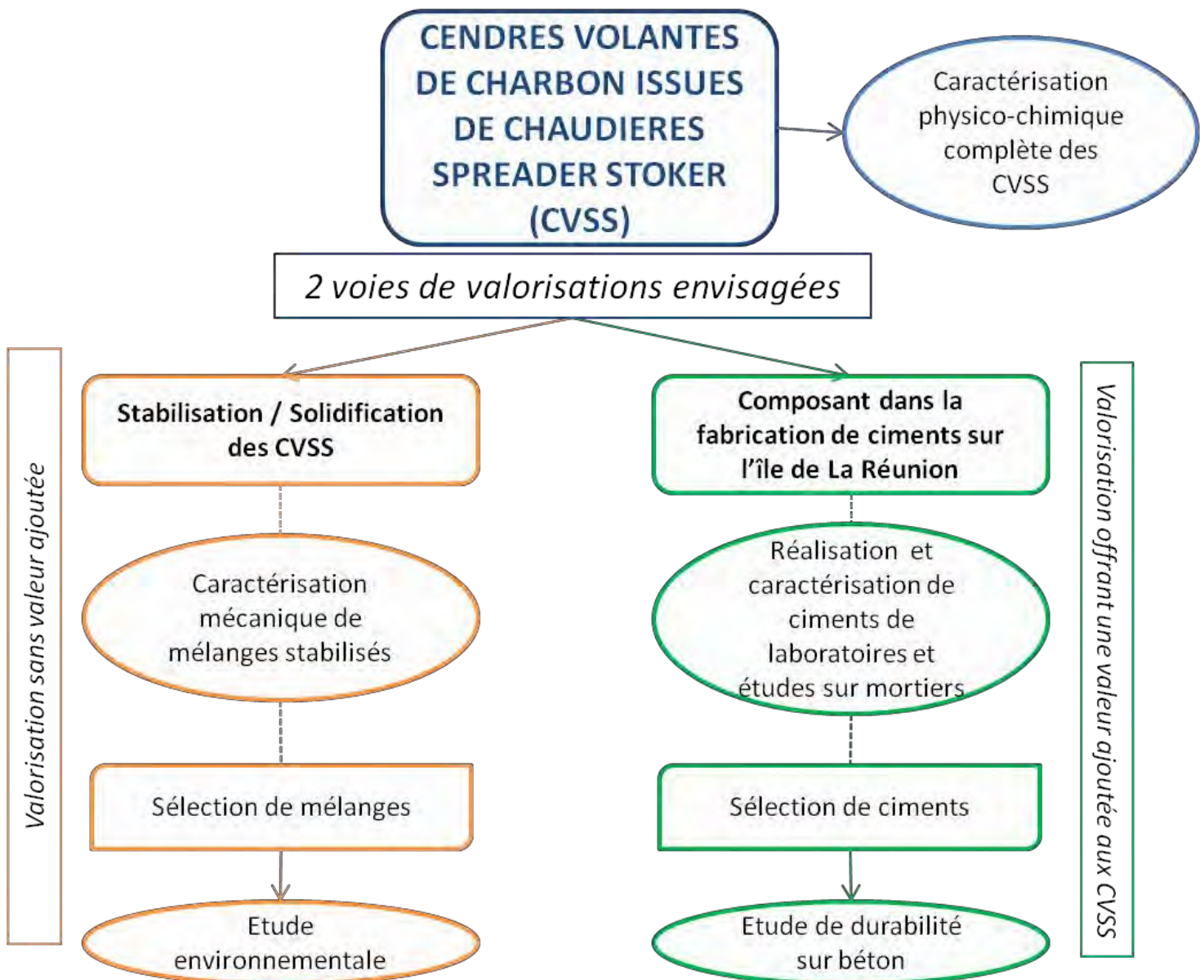
de construction en respectant au mieux les ressources naturelles et l'environnement. Les objectifs de ce projet de thèse sont donc multiples :

- Evaluer le comportement environnemental des cendres volantes stabilisées dans des matrices cimentaires pour une classification favorable des gravats associés (déchets inertes à justifier par des essais de lixiviation).
- Fabriquer différents types de ciments composés (CEM II, CEM IV et CEM V) à partir de cendres volantes de charbon issues d'un procédé de combustion insulaire (Spreader Stoker). Ce travail pourrait effectivement contribuer à faire évoluer la norme NF P15-302 (ciments à usage tropical) [2006], qui constitue elle-même une évolution de la norme NF P15-301 (ciments courants) [1994] (difficulté d'acceptation d'un nouveau sous produit dans une norme européenne harmonisée comme la NF EN 197-1) et qui pourrait prendre la forme d'une dérogation propre au marché de La Réunion.
- Caractériser des bétons réalisés à partir de ces ciments : propriétés aux états frais et durci (incluant des essais de durabilité). Cette étape nécessite l'analyse des interactions entre les constituants des liants, ainsi que la comparaison avec les matériaux actuellement employés dans la construction sur l'île de la Réunion (approche performantielle vis-à-vis des ciments locaux).

Ces actions, qui représentent la majeure partie du travail de thèse, ont été menées au LMDC. Elles permettent de fournir les données techniques et environnementales nécessaires afin de montrer la faisabilité technique et l'innocuité environnementale des produits formés, ce qui pourrait mener à l'évolution des normes et règlements nationaux ou locaux.

Il est important de noter que le choix de la fabrication de ciments composés avec des cendres volantes Spreader Stoker, plutôt qu'une utilisation en tant qu'addition dans des bétons, a été adopté car le marché des bétons de La Réunion est fractionné. Aussi, cette option aurait rencontré un problème de stockage des cendres chez les bétonniers, qui ne possèdent pas de silos supplémentaires pour accueillir les milliers de tonnes de cendres à valoriser. De plus, la politique actuelle de certains cimentiers consiste à s'adapter aux marchés locaux comme celui de La Réunion [Izoret (2011)], ce projet est donc en phase avec le processus d'ouverture de l'ATILH aux sous-produits (notamment hors métropole).

Schéma de la méthodologie d'étude adoptée



Stratégie d'étude adoptée

La stratégie d'étude a été la suivante :

➤ **Etude bibliographique (Partie A)** sur les cendres volantes de charbon issues de centrales thermiques qui permet d'identifier et de mettre en évidence les effets positifs et les effets négatifs qui sont rencontrés dans les matrices cimentaires.

➤ **Caractérisation physico-chimique complète des cendres volantes (chapitre B3)**

Cette étape est essentielle à la connaissance des matériaux et nécessaire à la compréhension des effets des cendres volantes sur les propriétés des matériaux dans lesquels

on les incorpore. Les essais effectués en laboratoire concernent les caractérisations physiques, chimiques et minéralogiques du produit. Une attention particulière a été portée à l'étude de la variation de certaines propriétés (composition chimique, finesse) dans le temps, à partir des données de contrôle existants et d'essais supplémentaires comme l'indice d'activité sur mortier. Cela permet de mettre en évidence un fuseau de valeurs à l'intérieur desquelles s'inscrivent l'essentiel des caractéristiques. L'intérêt est de constituer une base de données sur laquelle un certain nombre d'analyses statistiques peuvent être effectuées.

➤ *Impact environnemental (chapitre C1)*

Compte tenu du contexte insulaire, la mise en ISDND va poser un réel problème de stockage dans les années à venir, **la première voie de valorisation envisagée, car étant la plus rapide à mettre en œuvre, a été la stabilisation des cendres dans des matrices cimentaires.**

Des tests de lixiviation des matrices ont donc été réalisés, afin de vérifier que la stabilisation des cendres permet de respecter les critères imposés l'arrêté ministériel [A.M. (2010)], mais aussi d'évaluer la proportion d'éléments piégés dans les hydrates.

➤ *Fabrication et caractérisation des ciments (chapitre C2)*

La 2^e voie de valorisation envisagée a été l'incorporation des cendres volantes dans la fabrication de ciments composés, afin de donner une valeur ajoutée aux cendres volantes.

Les ciments à étudier sont fabriqués **à l'échelle du laboratoire**, afin d'être en mesure de tester plusieurs compositions et finesses. Les essais sont réalisés en faisant varier les paramètres de composition (proportions) et de fabrication (temps de broyage).

➤ *Les liants dans les pâtes et mortiers (chapitre C2)*

Les matrices développées doivent avoir une rhéologie permettant leur mise en place convenable, sans néanmoins présenter d'instabilité menant à du ressuage. En outre, il est nécessaire d'étudier la compatibilité du ciment avec des adjuvants de type réducteurs d'eau et superplastifiants. L'hydratation des ciments doit également être étudiée (calorimétrie et résistances dans le temps).

Cette étude en laboratoire a permis de faire une sélection des liants les plus prometteurs pour un objectif initial étant le passage à l'échelle industrielle. Cette étape industrielle n'a cependant pas pu être concrétisée mais les résultats obtenus sur de multiples formulations ont permis de constituer une base de données grâce à laquelle des analyses statistiques de corrélation et de prédiction de données par des réseaux de neurones artificiels sont lancées.

➤ *Les liants dans les bétons (chapitre C3)*

A partir de liants sélectionnés, une étude sur leurs effets dans des applications sur bétons est réalisée. Différentes propriétés des bétons fabriqués à partir de ces ciments sont étudiées aux états frais et durci (incluant des essais de durabilité).

REALISATION D'ECO-CIMENTS GRACE A LA VALORISATION DE CENDRES VOLANTES DE CHARBON ISSUES DE CENTRALES THERMIQUES SPREADER STOKER

PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
I. LES CENDRES VOLANTES DE CENTRALES THERMIQUES (CVC)	10
<i>I.1. Généralités sur les cendres volantes de charbon (CVC)</i>	<i>10</i>
<i>I.2. Historique bibliographique sur les CVC.....</i>	<i>14</i>
II. LES ASPECTS REGLEMENTAIRES	14
<i>II.1. Classification et réglementation en France et en Europe</i>	<i>14</i>
<i>II.2. Les cendres de Spreader Stoker par rapport aux normes en vigueur</i>	<i>16</i>
III. LES CENTRALES THERMIQUES A CHARBON.....	17
<i>III.1. Les foyers à charbon pulvérisé (CP)</i>	<i>17</i>
<i>III.2. Les grilles de combustion.....</i>	<i>18</i>
<i>III.2.1. Les principaux types de grilles</i>	<i>18</i>
<i>III.2.2. Le Spreader Stoker (SS).....</i>	<i>19</i>
IV. CARACTERISTIQUES DES CENDRES VOLANTES DE CHARBON.....	22
<i>IV.1. Composition chimique</i>	<i>22</i>
<i>IV.2. Caractéristiques physiques.....</i>	<i>24</i>
<i>IV.3. Caractéristiques minéralogiques.....</i>	<i>25</i>
<i>IV.4. Caractéristiques environnementales.....</i>	<i>26</i>
V. LES EFFETS DES CENDRES VOLANTES DE CHARBON SUR LES MATERIAUX À BASE DE CIMENT	28
<i>V.1. Effets positifs à l'incorporation des CVC siliceuses dans les matrices à base de ciment</i>	<i>28</i>
<i>V.1.1. Avantages à l'état frais</i>	<i>28</i>
<i>V.1.2. Avantages à l'état durci</i>	<i>29</i>
<i>V.2. Les effets négatifs des CVC à leur incorporation dans les matrices à base de ciment</i>	<i>32</i>
<i>V.2.1. Effets des imbrûlés et du carbone contenus dans les CVC à l'état frais.....</i>	<i>32</i>
<i>V.2.2. Effets des imbrûlés et du carbone contenus dans les CVC à l'état durci</i>	<i>34</i>
<i>V.3. Applications.....</i>	<i>36</i>
<i>V.3.1. Utilisation dans les ciments et bétons.....</i>	<i>36</i>
<i>V.3.2. Stabilisation/solidification de déchets</i>	<i>36</i>
<i>V.3.3. Fabrication de granulats légers</i>	<i>36</i>
CONCLUSION.....	37

INTRODUCTION

Ce rapport bibliographique a pour objectif de rappeler dans un premier temps des généralités sur les cendres volantes de centrale thermique (CVC) ainsi qu'un historique des premières études qui leurs ont été attribuées.

Ensuite nous aborderons la réglementation des CVC tout en situant les cendres de Spreader Stoker par rapport à celle-ci. Afin de comprendre l'origine des différences entre les cendres normalisées et les cendres de Spreader Stoker, une partie sera consacrée à la connaissance des différents types de centrales thermiques.

Toujours dans cette optique, les caractéristiques physico-chimiques, minéralogiques et environnementales des CVC seront passées en revue.

Enfin, avant de conclure ce rapport bibliographique, la dernière partie concernera d'une part les effets positifs aux états frais et durci des cendres volantes de charbon pulvérisé (CP), puis les effets négatifs liés aux imbrûlés et au carbone contenus dans les cendres volantes CP aux états frais et durci ; et d'autre part, de façon non exhaustive, les applications à la valorisation des CVC.

I. LES CENDRES VOLANTES DE CENTRALES THERMIQUES (CVC)

I.1. Généralités sur les cendres volantes de charbon (CVC)

Les cendres volantes de charbon (CVC) sont extraites par séparation électrostatique ou précipitation mécanique de poussières de combustion issues des chaudières à charbon de centrales thermiques. On peut les décrire comme une poudre fine dont les compositions sont minérales et organiques provenant, d'une part, du charbon puis, d'autre part, des produits formés dans la chaudière et dans le flux de gaz. Deux types de cendres sont spécifiées dans la norme en vigueur sur les CVC (cf. partie aspects réglementaires NF EN 197-1) : les cendres calciques et les cendres siliceuses, ce qui les différencie est notamment la teneur en calcium.

Les cendres calciques, c'est-à-dire les cendres sulfo-calciques (lignite) ou silico-calciques (houille), sont issues des centrales thermiques avec chaudières dites à Lit Fluidisé Circulant (LFC), mais peuvent aussi provenir de centrales thermiques avec chaudière à flamme. Ces cendres ont des propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques. Elles sont composées essentiellement d'oxyde de calcium (CaO , dont une partie sous forme de chaux vive), de silice (SiO_2) et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). La proportion de CaO doit être au minimum égale à 10% selon la norme NF EN 197-1 pour que la cendre soit considérée comme calcique.

Les cendres siliceuses (ou cendres silico-alumineuses) ont pour origine principale les centrales thermiques avec chaudière à flamme (où le charbon est finement broyé avant d'être inséré dans la chaudière). Elles ont également des propriétés pouzzolaniques et sont formées majoritairement de plus d'un quart de dioxyde de silice réactive (SiO_2) et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). Leur teneur en chaux réactive ne doit pas dépasser 1% selon la norme NF EN 197-1.

Les propriétés des cendres volantes sont aussi liées au type de charbon qui sert de combustible et il en existe essentiellement 4 types (Tableau A- 1). En France, la matière première des cendres volantes de charbon reste principalement la houille (charbon bitumineux et subbitumineux). En effet, l'anhracite et le lignite [Gibergues, 1978] ne sont plus utilisés dans les centrales thermiques en France aujourd'hui, le premier étant trop onéreux et le second de faible qualité. La houille contient de 72 à 90% de carbone, les autres éléments principaux sont l'oxygène (environ 10%) et l'hydrogène (environ 5%) [Téssié et al., 2001 ; Seasames et al., 2002 ; Barbosa et al., 2011]. Ces derniers se trouvent surtout sous forme d'eau dite de constitution, présente à moins de 10%, de matière volatile (gaz adsorbés et piégés durant la formation du charbon) telles que le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), des traces de soufre et d'azote. La houille possède aussi une fraction de minéraux, provenant de roches sédimentées, simultanément à la matière organique, d'où la présence des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, P, F, Cl et d'éléments mineurs tels que Ba, Sb, Mo, Se, As, Hg, Cd, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr en teneurs de l'ordre du mg/kg [Téssié et al., 2001 ; Barbosa et al. 2011].

Tableau A- 1 : Teneur en carbone et âge de formation

Type de charbon	Age approximatif (années)	% en carbone
Lignite	60 000 000	65-72
Charbon subbitumineux	100 000 000	72-76
Charbon bitumineux	300 000 000	76-90
Anthracite	350 000 000	90-95

Les cendres volantes sont utilisées pour de nombreuses applications, soit seules, soit mélangées à d'autres constituants. Elles peuvent rentrer dans la composition de ciments, de liants hydrauliques routiers, de bétons ainsi que dans de nombreux produits brevetés avec des utilisations diverses et notamment le remblaiement de tranchées (produits auto-compactant), le comblement de cavités ainsi que de produits auto-nivelant (cf. partie II).

Les Figure A- 1, Figure A- 2 et Figure A- 3 donnent des informations sur l'utilisation des cendres volantes de charbon en France et en Europe à travers les productions, les ventes et la répartition des filières de valorisation de ces cendres.

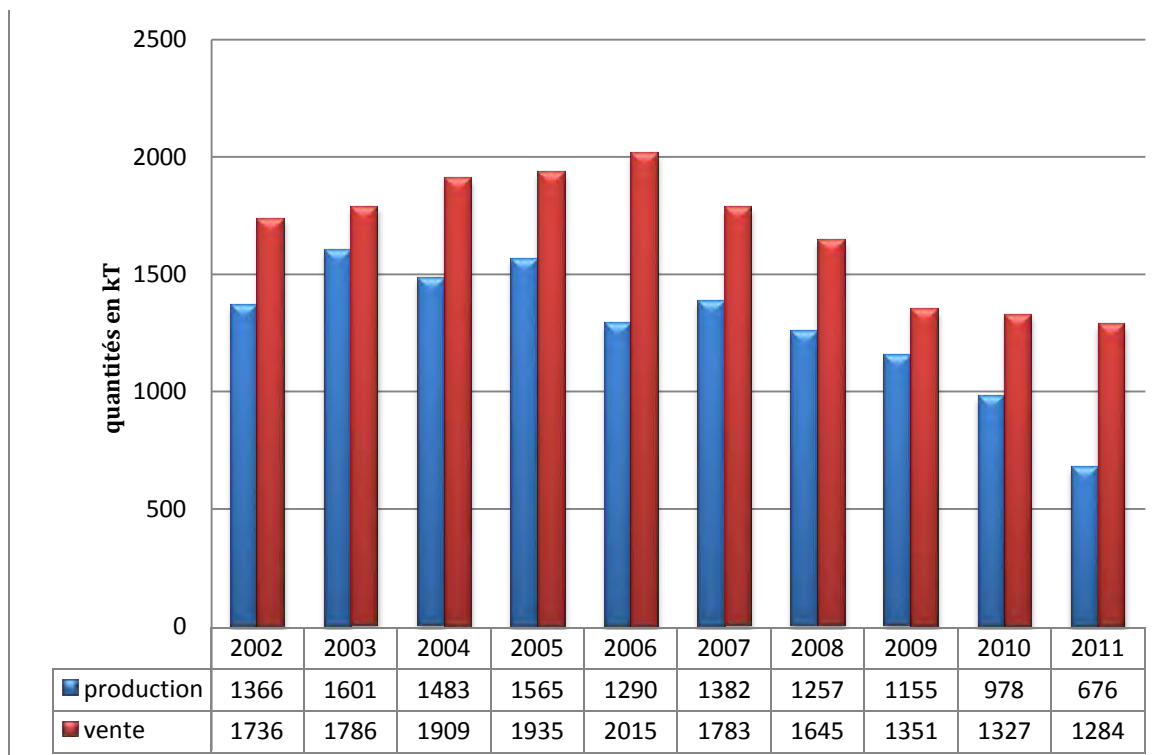


Figure A- 1 : Quantités de CVC produites et vendues entre 2002 et 2011 en France [Union Française des Cendres de Charbon, ufcc.fr]

La Figure A- 1 met en évidence la surconsommation des CVC par rapport à la production actuelle. Le fait que les ventes soient supérieures à la production est notamment dû au fait que la France a de nombreux terrils historiques dont elle a hérité suite à une période de

consommation intensive de charbon, où la valorisation de ce sous-produit n'était pas encore développée. Ces stocks sont de l'ordre de 10 millions de tonnes en France et constituent une ressource d'avenir dans la mesure où à l'horizon 2016, un certain nombre de centrales thermiques devront être fermées [UFCC, ufcc.fr].

Les aires de production en France sont la Lorraine, le Nord, la Loire-Atlantique, la Seine-Maritime, la région parisienne, la Saône-et-Loire et les Bouches-du-Rhône. En 2005, la France a produit environ 1,5 millions de tonnes de cendres volantes et en a utilisé 85%. Les cendres volantes non siliceuses ont été utilisées en remblais (de moyenne hauteur notamment). Les techniques Grave/Laitier/Cendres Volantes et Grave/Cendres Volantes sont encore utilisées aujourd'hui en couche de fondation et de base.

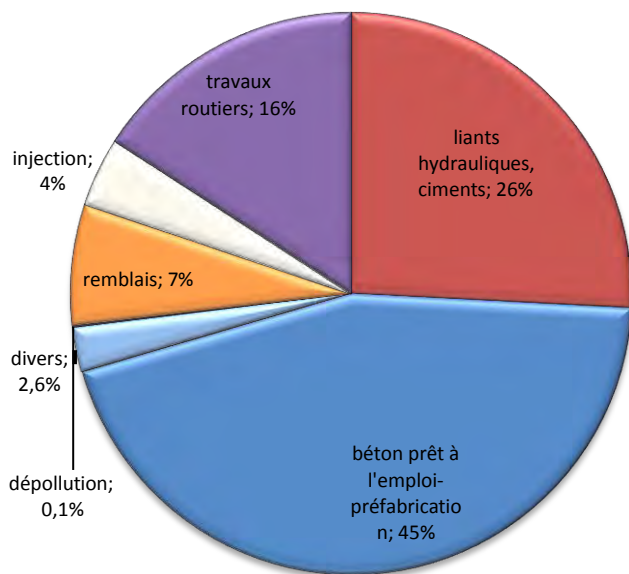


Figure A- 2 : Filières de valorisations des cendres volantes de charbon en France entre 2002 et 2011 d'après [Union Française des Cendres de Charbon, ufcc.fr]

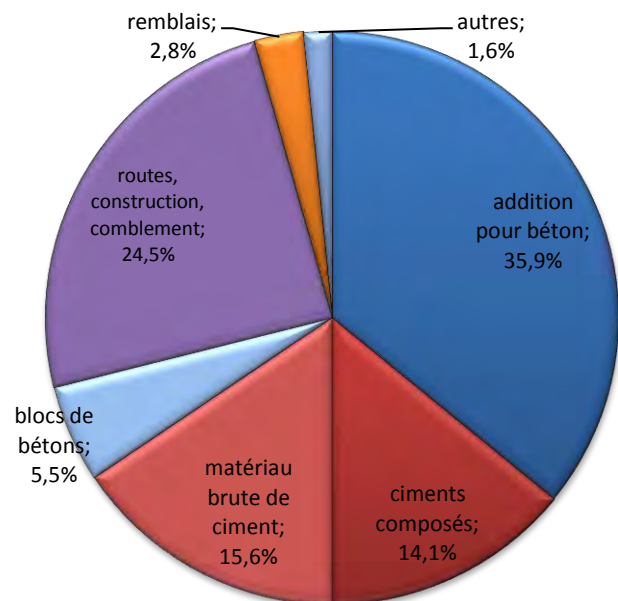


Figure A- 3 : Filière de valorisation des cendres volantes de charbon en Europe 2009 [Surchiste.fr]

On peut constater sur les Figure A- 2 et Figure A- 3 que les principales filières de valorisation, en France et en Europe, restent depuis plusieurs années l'incorporation des cendres volantes dans les matrices à base de ciment (plus de 70%). Le 2^e domaine principal de consommation de CVC est représenté par le secteur des travaux publics, qui en plus de consommer des CVC siliceuses, utilise aussi des cendres calciques provenant essentiellement des centrales thermiques avec chaudières à lit fluidisé.

I.2. Historique bibliographique sur les CVC

La première publication scientifique avec comme objectif l'incorporation de cendres de charbon pulvérisé dans une matrice cimentaire, comme cela pouvait se faire avec les pouzzolanes, daterait de 1914. Cependant la dénomination « cendre volante » ne vient qu'une vingtaine d'années plus tard, en 1937, avec l'article de Davis et al: « Properties of cements and concrete containing fly ash ».

La recherche sur les qualités, les propriétés et utilisations dans des bétons de masse se développe alors aux Etats Unis et l'ASTM (American Society for Testing and Material) présente alors, dans la Publication Technique n°99 de 1949, un inventaire de l'expérience dans ce domaine, avec l'article de Meissner H. S. : « Pozzolans used in Mass Concretes ». La première norme ASTM sur les CVC : « Tentative specification for fly ash for use as an admixture in Portland cement concrete » n'apparaît qu'en 1954.

En France, la valorisation des cendres volantes ne commence vraiment que vers 1950. Ce sera en 1954 que des études sur les cendres volantes, du CERILH (Centre d'Études et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques) et du Laboratoire de minéralogie de l'Université de Toulouse, vont être conduites avec l'implication du Centre de recherches des Charbonnages de France. Les premières publications du CERILH vont être le travail de Michel Vénuat, Louis Ferret en 1955 d'abord, puis en 1957 avec « Etude des propriétés du ciment aux cendres volantes » Vénuat M., CERILH, publication technique n°93,1957, qui donne des conclusions sur la pouzzolanité des CVC, sur l'influence du broyage et de la chaleur, sur l'absence d'influence sur le retrait et la chaleur d'hydratation. En 1964, la norme NF P15-301 fait son apparition avec une définition de ciments aux cendres.

En dehors des Etats Unis, il faut noter que le Centre canadien pour la technologie des ressources énergétiques et minérales (ex-CANMET), a apporté depuis le milieu des années 50, une contribution capitale dans les travaux sur les ajouts pouzzolaniques. En effet, il aura organisé, accompagné par l'American Concrete Institute, des colloques internationaux de 1986 à 2007 dans ce domaine.

II. LES ASPECTS REGLEMENTAIRES

II.1. Classification et réglementation en France et en Europe

Tout d'abord, il faut noter que les cendres volantes de centrales thermiques sont considérées comme un «*déchet*» dans la liste du Décret de la communauté européenne numéro 2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets. Elle classe les cendres volantes en tant que Résidu de Procédé Thermique (RPT), qui porte le *numéro de code 10 01 02* lorsqu'il provient d'une centrale thermique à charbon pulvérisé et *10 01 19* lorsqu'il provient de centrales à Lit Fluidisé Circulant. Elles ne sont pas classées «*déchet industriel spécial*» et ne sont pas non plus considérées comme un déchet dangereux [Décret n°

PARTIE A : BIBLIOGRAPHIE

2002-540 du 18 avril 2002 du 15 mai 1997 relatif à la classification des déchets du ministère de l'environnement[].

En ce qui concerne la documentation administrative, on peut citer la **circulaire n°96-85 du 11 Octobre 1996**, relative aux cendres issues de la filtration des gaz de combustion de combustibles d'origine fossile dans des installations classées pour la protection de l'environnement : dans cette circulaire il s'agit principalement de notifier les modalités d'élimination et de valorisation des cendres volantes de charbon issues des installations de combustion. Il y est préconisé de bien déterminer les caractéristiques physico-chimiques par des contrôles périodiques ou par une corrélation entre les compositions du combustible utilisé et les compositions des cendres volantes de charbon correspondantes.

Plusieurs normes concernent aujourd'hui les cendres volantes de charbon provenant des centrales thermiques (essentiellement charbon pulvérisé « CP » et lit fluidisé « LF »). Le Tableau A- 2 représente un listing chronologique de ces normes qui sont spécifiques aux cendres volantes, ainsi que celles qui concernent les produits ou applications qui leur sont liées.

Tableau A- 2: Liste chronologique des normes françaises et européennes concernant des produits ou usages avec cendres volantes de charbon

Norme	Désignation	Norme antérieure	Date
NF P 11-300	Exécution des terrassements – Classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de formes d'infrastructures routières	-	1992
NF P98-111	Assise de chaussées-Essai de réactivité des cendres volantes silico-alumineuses à la chaux	-	1992
NF EN 197-1/A1	Ciment – Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants	NF EN 197-1	2004
NF EN 450-2	Cendres volantes pour béton - Partie 2 : évaluation de la conformité	NF EN-450	2005
NF EN 206-1/A1	Béton - partie 1 : spécification, performances, production et conformité	NF EN 206-1	2005
NF EN 206-1/A2	Béton - partie 1 : spécification, performances, production et conformité	NF EN 206-1	2005
NF EN 14227-1	Mélanges traités aux liants hydrauliques - Spécifications - Partie 1 : mélanges granulaires traités au ciment	NF P98-113 NF P98-116	2005
NF EN 14227-2	Mélanges traités aux liants hydrauliques - Spécifications - Partie 2 : mélanges traités au laitier	NF P98-106 NF P98-113 NF P98-116	2005
NF EN 14227-3	Mélanges traités aux liants hydrauliques - Spécifications - Partie 3 : mélanges granulaires traités au ciment	NF P98-113 NF P98-116 NF P98-124	2005
NF EN 14227-4	Mélanges traités aux liants hydrauliques - Spécifications - Partie 4 : mélanges granulaires traités au ciment	NF P98-110 NF P98-112	2005
NF EN 14227-5	Mélanges traités aux liants hydrauliques - Spécifications - Partie 5 : mélanges granulaires traités au ciment	NF P98-113 NF P98-116	2005
NF EN 450-1+A1	Cendres volantes pour béton - Partie 1 : définition, spécifications et critères de conformité	NF EN-450	2007
NF EN 197-1/A3	Ciment – Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants	NF EN 197-1	2009
NF P18-545	Granulats – Eléments de définition, conformité et codification	XP P 18-545	2011

II.2. Les cendres de Spreader Stoker par rapport aux normes en vigueur

Les cendres volantes de type Spreader Stoker ne peuvent être considérées comme des cendres classiques siliceuses du fait qu'elles ne respectent pas les critères imposés par les normes actuelles, notamment la NF EN 450-1, qui définit et spécifie les critères de conformité d'une cendre pour son incorporation dans les matrices à base de ciment. En effet, le problème majeur de ce type de cendres par rapport à cette norme est celui de la perte au feu, qui ne doit pas excéder 11% en masse dans le cas de la catégorie C (Tableau A- 3), or elle avoisine les 20% [Sow, 2012]. Cette quantité d'imbrûlés aura des effets sur ses autres caractéristiques et aussi sur celles des matrices dans lesquelles les cendres seront incorporées.

Tableau A- 3: Valeurs limites des critères de conformité d'une cendre volante de charbon [Norme NF EN 450-1]

	Propriété	Valeurs limites applicables aux résultats individuels
1	Perte au feu (limite supérieure)	7,0 % en masse (catégorie A) 9,0 % en masse (catégorie B) 11,0 % en masse (catégorie C)
2	Finesse (limite supérieure)	45 % en masse (catégorie N) 13 % en masse (catégorie S)
3	Variation de la finesse (limites inférieure et supérieure)	± 15 points de pourcentage par rapport à la valeur déclarée (catégorie N seulement)
4	Chlorures (limite supérieure)	0,10 % en masse
5	Oxyde de calcium libre (limite supérieure)	1,6 % en masse
6	Oxyde de calcium réactif (limite supérieure)	11,0 % en masse
7	Teneur en sulfate (limite supérieure)	3,5 % en masse
8	Silice + alumine + oxyde de fer (limite inférieure)	65 % en masse
9	Teneur totale en alcalis (limite supérieure)	5,5 % en masse
10	Teneur totale en phosphate (limite supérieure)	5,5 % en masse
11	Stabilité (limite supérieure)	11 mm
12	Indice d'activité à 28 jours (limite inférieure) Indice d'activité à 90 jours (limite inférieure)	70 % 80 %
13	Variation de la masse volumique des particules (limites inférieure et supérieure)	± 225 kg/m ³ par rapport à la valeur déclarée
14	Temps de début de prise (limite supérieure)	2,25 fois le temps de début de prise du ciment d'essai seul
15	Eau nécessaire au gâchage (limite supérieure)	97 % (catégorie S seulement)

III. LES CENTRALES THERMIQUES A CHARBON

Les centrales thermiques peuvent être équipées de différents types de chaudières. Cependant pour celles qui fonctionnent avec le charbon comme combustible solide, on trouve 3 principales catégories de foyers, dont celles qui seront développées par la suite:

- Les foyers à charbon pulvérisé (CP);
- les foyers à grille;
- les foyers à lit fluidisés (LF).

En dehors de ces différents types de foyers, les composantes des chaudières à combustible solide sont relativement identiques dans les trois familles. Ces systèmes comprennent une alimentation en carburant et en air, un surchauffeur, un ‘generating bank’, un économiseur, un système de chauffage de l’air et un système de manutention des cendres.

En ce qui concerne la récupération des cendres volantes, les fumées de combustion passent par des dépoussiéreurs électrostatiques appelés électro-filtres, capables de capter quasiment l’intégralité des cendres volantes. L’addition de filtres à manches donne la possibilité d’avoir des rendements à 99.9% de dépoussiérage des fumées. Le temps escompté à la combustion du charbon, à la fusion, au trajet dans le flux de gaz jusqu’aux filtres n’est que de quelques secondes [Hower 2012].

Pour la récolte et le stockage, ils s’effectuent en fonction de leur conformité aux normes en vigueur (NF EN 450). Celles qui pourront être employées dans les ciments et bétons sont conservées à l’abri de l’humidité et de l’air dans des silos, puis transportées par camion-benne ou wagon protégés contre les pluies. Les cendres non conformes à la norme NF EN 450-1 et non calciques sont mouillées pour éviter leur envol sous l’effet du vent, puis entreposées à l’extérieur en attendant d’être portées sur des aires de stockage.

III.1. Les foyers à charbon pulvérisé (CP)

Les chaudières à charbon pulvérisé ont généralement des puissances atteignant plusieurs centaines de mégawatts. La Figure A- 4 illustre le fonctionnement de ce type de foyer. Tout d’abord le charbon est broyé afin de le réduire en poussière fine qui va servir de combustible. Une fois mélangée à l’air, cette poussière est injectée puis brûlée dans une chaudière dont la température de combustion est comprise entre 1200 et 1700°C [Blisset & Rowson, 2012]. Cette combustion produit la chaleur nécessaire pour chauffer l’eau qui circule dans des tuyaux. Sous l’effet de la chaleur, l’eau se transforme en vapeur à haute pression et permet d’entraîner une turbine. Les rotations de cette turbine (énergie cinétique) sont alors transformées en énergie électrique grâce à un alternateur qui convertit l’énergie transmise par la turbine. Ce mécanisme basé sur l’entraînement d’une turbine par la vapeur est identique à celui des autres centrales thermiques (gaz, fioul, nucléaire). La technique de ce type de foyer, qui consiste donc à pulvériser la poussière de charbon et à la mélanger avec de l’air, est largement utilisée dans les centrales à charbon. Toutefois, la rentabilité énergétique de ce procédé dépend de la qualité du charbon. Le pouvoir calorifique du charbon dépend notamment de sa teneur en carbone. (Tableau A- 1).

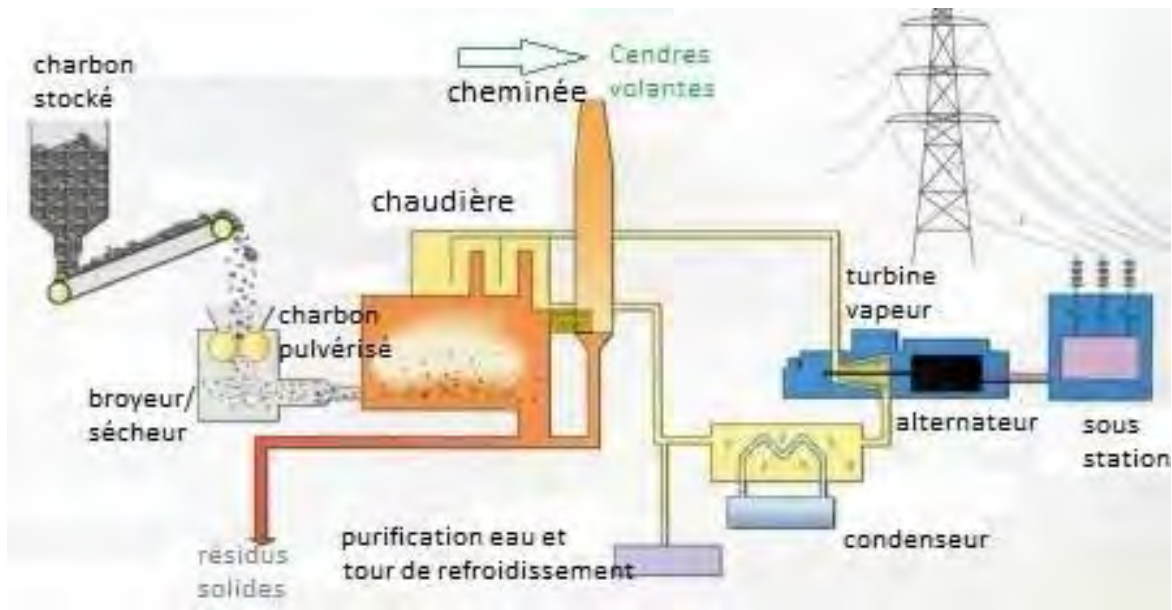


Figure A- 4 : Schéma de fonctionnement d'une centrale thermique CP- [www.worldcoalinstitute.com]

III.2. Les grilles de combustion

III.2.1. Les principaux types de grilles

Parmi les types de grilles de combustion, on peut distinguer principalement :

- Les grilles à gradins qui constituent un plan incliné mouvant sur lequel le combustible brûle en couche. La couche de combustible est insérée en haut de la grille, souvent à l'aide d'un poussoir, et le mouvement de la grille fait avancer le combustible en ignition. En bas de la grille, il ne reste plus que les cendres qui sont évacuées dans une fosse. Les grilles à gradins sont plutôt utilisées pour les petites chaudières (jusqu'à 2 ou 3 MW environ) ou pour les ordures ménagères.
- Les grilles mécaniques sont constituées d'un tapis roulant métallique perméable à l'air. Ces grilles utilisent le principe de combustion en couche. Elles sont utilisées presque exclusivement pour le charbon sur une très vaste gamme de puissance de quelques mégawatts à plus de 100 MW.
- Les foyers « volcans », aussi appelés « understoker ». Le combustible est introduit par le dessous de la grille. Ce principe est utilisé pour des puissances n'excédant pas quelques MW.

-Lespreaderstoker : Ce type de grille est plus détaillé ci-dessous car il s'agit de celui qui nous intéresse plus particulièrement.

NB : Cette liste n'est pas exhaustive tant il existe de techniques de grilles

III.2.2. Le Spreader Stoker (SS)

Le spreader stoker utilise le principe de projection du combustible dans tout l'espace de la chambre de combustion. Le spreader stoker est capable de fonctionner sur une large plage d'utilisations et permet de faire varier facilement la puissance. Le principe de combustion est homogène et régulier dans le temps, il n'y a pas d'à coups dans l'alimentation du combustible, ce qui évite des pics de pollutions.

Un spreader-stoker est constitué :

- d'un système d'alimentation et de dosage du combustible spécifique à chaque type de combustibles en fonction de sa granulométrie, de sa propension à s'enchevêtrer, voûter, coller, ou inversement à s'écouler très facilement. Pour les combustibles les plus fins, il s'agit généralement d'un système de tambour alvéolaire. Pour les combustibles ayant une granulométrie plus élevée, on utilise plutôt des systèmes à chaînes ;
- d'un système de projection du combustible dans la chambre de combustion, qui peut fonctionner par projection mécanique ou pneumatique en fonction de la nature du combustible (ces différents types de projection sont détaillés par la suite) ;
- d'une grille de combustion qui retient le combustible en fin de combustion et évacue les cendres.

La Figure A- 5 présente le schéma de fonctionnement d'un foyer Spreader Stoker, le combustible est projeté dans la chambre de combustion et brûle en grande partie en suspension. La combustion se termine en couche mince sur la grille. Les cendres accumulées sur la grille sont évacués par différents moyens selon le type de grille.

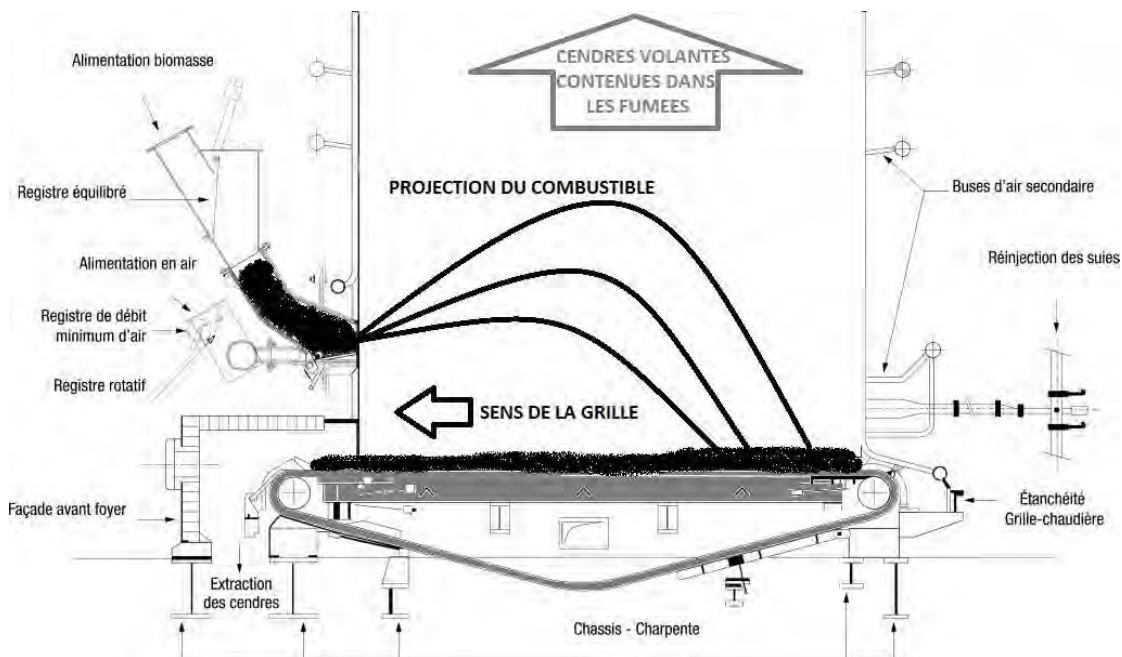


Figure A- 5 : Schéma d'un foyer à grille de type Spreader Stoker (schéma inspiré de <http://www.cnim.com/environnement-combustion-grilles.aspx>)

Les centrales thermiques Spreader Stoker sont conçues pour fonctionner de façon optimale à des puissances allant de quelques MW à plus de 100 MW avec des matières premières issues de la biomasse (bois, écorces, déchets de coupe, bagasse, coques de coton, de fibres de palmistes, de café, de riz, d'arachides, de tournesol, rafles de raisins, paille etc.). Cependant, elles peuvent aussi être utilisées dans la combustion des charbons tourbes et lignites. Cette technologie est notamment parfaitement adaptée aux combustibles très humides tels que la bagasse (déchet de canne à sucre). En revanche, les combustibles doivent avoir une granulométrie maîtrisée et ne pas comporter de corps étrangers. C'est la raison pour laquelle l'utilisation d'un spreader stoker en usine d'incinération des ordures ménagères par exemple, nécessite un pré traitement des ordures.

Dans ce type de centrale thermique, on a deux principales sous-catégories :

- **Le Spreader Stoker pneumatique** (illustration en Figure A- 6), dont le principe consiste à souffler le combustible dans la chambre de combustion, a été créé dans le but de pouvoir valoriser les résidus des exploitations de la canne à sucre (la bagasse). Le système a été utilisé par la suite avec plusieurs autres types de végétaux. Ce procédé permet une combustion rapide et complète. Le système de distribution du combustible permet de suivre avec la plus grande souplesse les variations de charge imposées par le système de régulation de la chaudière. Les cendres oxydées s'accumulent entre la grille et le combustible en ignition, celles-ci sont refroidies par le soufflage d'air à travers le plan de grille, ainsi elles restent toujours granulaires et ne collent pas aux barreaux.

Le spreader stoker pneumatique est développé avec deux types de grilles différentes :

**La grille basculante*, qui est divisée en zones de barreaux pivotants transversaux, actionnés par des dispositifs de basculement automatiques, le déversement des cendres étant provoqué par basculement périodique du plan de grille.

**La grille tournante* forme un tapis roulant métallique permettant l'évacuation constante des cendres, le plan de grille étant formé par des barreaux qui sont indépendants des chaînes de tractions. Pour ces deux types de grille, les barreaux sont en fonte spéciale avec une forme qui leur octroie un coefficient de refroidissement élevé.

Le Spreader Stoker pneumatique peut fonctionner en service continu dans les mêmes conditions que si on utilisait un combustible traditionnel. Il est également possible d'associer dans le foyer d'autres équipements de combustion pour un fonctionnement mixte avec un autre combustible tel que charbon, le fioul ou le gaz.

- **Le Spreader Stoker mécanique** fait partie aujourd'hui des procédés les plus performants pour la combustion du charbon dans des gammes de moyennes puissances. Avec ce procédé, le charbon est projeté et réparti dans la chambre de combustion à l'aide de pales rotatives, puis une lame d'air assure la diffusion des fines. Le spreader stoker mécanique est constitué d'un ou plusieurs projecteurs mécaniques qui assurent le dosage et la distribution du charbon dans la chambre de combustion, une grille tournante qui assure l'évacuation des cendres en continu, un

système d'injection d'air de turbulence et d'un système de réinjection des cendres volantes.

Le système de spreader stoker mécanique permet d'utiliser le charbon d'une façon aussi souple que le fioul ou le gaz.

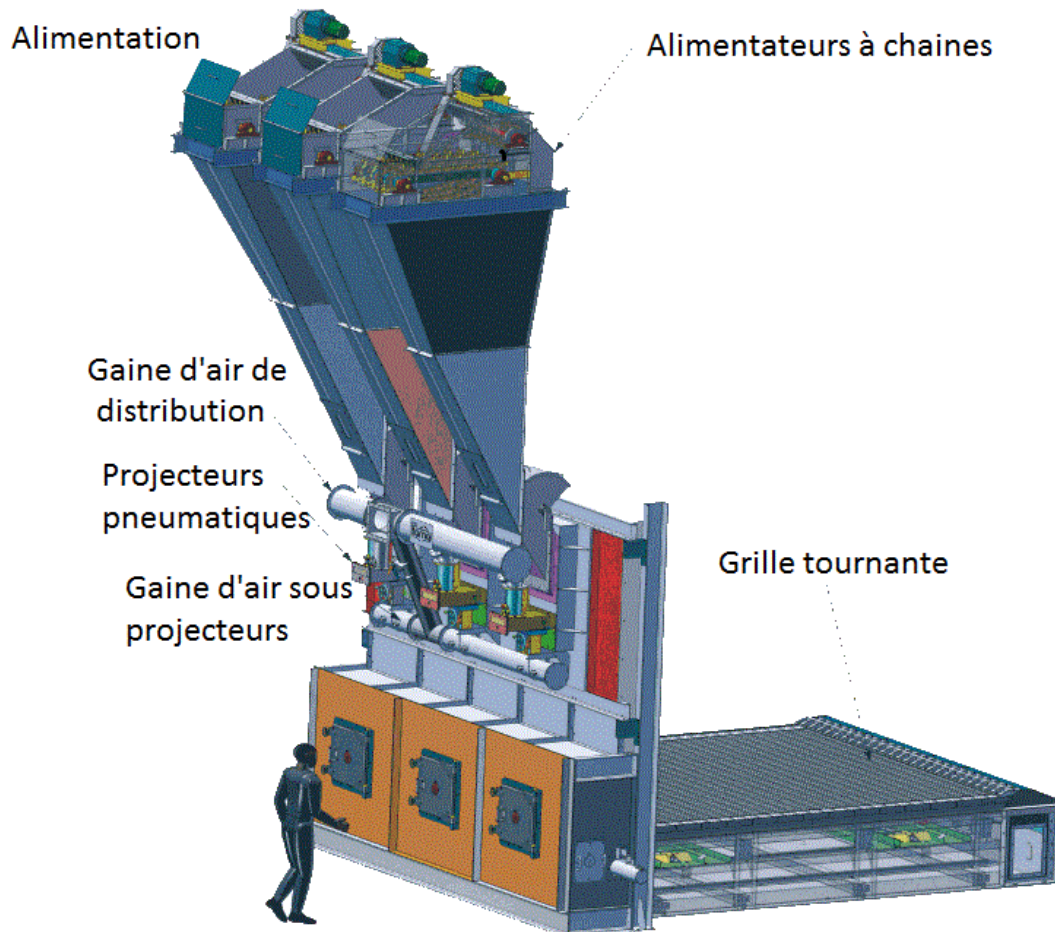


Figure A- 6 : Spreader Stoker pneumatique à grille tournante [www.fama.fr]

NB : Les foyers LF ne sont pas développés dans cette partie car le procédé est très différent et donc mène à des cendres peu comparables avec les cendres de charbon pulvérisé ou celles de Spreader Stoker.

IV. CARACTERISTIQUES DES CENDRES VOLANTES DE CHARBON

Les cendres volantes de centrales thermiques sont composées habituellement d'un mélange de composés minéraux et organiques provenant du charbon et des espèces formées durant la combustion dans la chaudière et dans le flux gazeux [Hower, 2012]. C'est dans ce sens que leurs propriétés physico-chimiques et minéralogiques seront liées au type de charbon, aux conditions de combustion, au mode de traitement des fumées et à la nature du stockage [Pandey et al., 2010; Meij & Winkel 2007]. Dans ce paragraphe, il s'agira principalement d'une bibliographie sur les cendres siliceuses qui sont celles dont se rapprochent le plus des cendres volantes provenant de chaudière Spreader Stoker.

IV.1. Composition chimique

Les éléments principaux dans une cendre volante de charbon de centrale thermique sont le silicium (Si), l'aluminium (Al), le calcium (Ca) et le fer, ensuite le magnésium (Mg), le potassium (K), le sodium (Na), le soufre (S), le phosphore (P) et le titane (Ti) en pourcentages moins importants. Elles possèdent aussi de nombreux éléments traces tels que l'arsenic (As), le baryum (Ba), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le strontium (Sr), le zinc (Zn), ainsi que certains comme le mercure (Hg), le cobalt (Co) et le chrome (Cr), contenus dans la fraction la plus fine des cendres [Pandey & Singh, 2010 ; Pontes et al., 2010 ; Blisset & Rowson, 2012]. Enfin on retrouve des éléments rares comme l'uranium (U), le thorium (Th), néodyme (Nd), samarium (Sm), lanthane (La), yttrium (Y) et gadolinium (Gd) [Smolka-Danielowska, 2010]. Le Tableau A- 4 est un récapitulatif des compositions chimiques de cendres volantes de centrales thermiques retrouvées dans la littérature.

Il existe un matériau de référence standard, pour les cendres volantes de houille, proposé par le National Institute of Standards and Technology [NIST, Gaithersburg, Etats-Unis], dont les teneurs certifiées et non certifiées figurent sur le Tableau A- 4. Ainsi pour un pays comme la France, qui dispose de plusieurs types de charbon importés [Tiruta-Bama et al., 2006], les teneurs proposées par le NIST peuvent être acceptées et prises comme référence dans le cas des cendres volantes silico-alumineuses.

Des intervalles de valeurs pour plusieurs éléments traces déterminés à partir de 23 cendres volantes produites dans des centrales CP européennes ont été donnés par les travaux de Moreno et al. (2005) (Tableau A- 4). Ce sont Barbosa et al. (2011) qui ont fourni des données relatives à des cendres récentes venant de cendres volantes de centrale LFC (Tableau A- 4).

Les cendres volantes de spreader stoker (SS) ne disposent pas de ce type de données.

Jambhulkar et Juwarkar (2009) ont noté que les cendres volantes présentent, suite à un stockage prolongé (exemple de cendres provenant d'un dépôt de 10 hectares), une différence de teneurs de quelques métaux : augmentation des teneurs en Cd et diminution pour Cr, Cu, Pb, Zn, et Ni. Par rapport à la référence du NIST, les concentrations de cendres volantes datant d'une soixantaine d'année ont quasiment toutes diminuées avec l'âge [Bednar et al.,

PARTIE A : BIBLIOGRAPHIE

2010]. Dans le but de pouvoir confronter ces résultats avec des cendres de fraîches productions, ces valeurs sont explicitées dans le Tableau A- 4.

Tableau A- 4 : composition chimique de cendres volantes de charbon de centrales thermiques

Eléments chimique	NIST, 2004	Tiruta-Barna et al., 2006	Moreno et al., 2005	Barbosa et al., 2011	Jambhulkar et Juwarkar, 2009	Bednar et al., 2010
Pays, type cendre	USA, réf. CP	France, CP	Europe, CP	LFC	Dépôts	
Al (%)	15.05 ± 0.27	-	-	-	-	1.86
Ca	1.51 ± 0.06	-	-	-	-	0.67
Fe	7.78 ± 0.23	-	-	-	1.05 ± 0.02	1.75
Mg	0.482 ± 0.008	-	-	-	-	0.19
K	1.95 ± 0.03	-	-	-	-	0.27
Si	23.02 ± 0.08	-	-	-	-	-
Na	0.201 ± 0.003	-	-	-	-	0.048
S	0.2075 ± 0.0011	-	-	-	-	-
Ti	0.791 ± 0.014	-	-	-	-	-
As (mg/kg)	136.2 ± 2.6	50	40-97	<0.64	-	46.9
Ba	709 ± 27	1700	135-323	779 ± 89.9	-	510
Cd	0.784 ± 0.006	<1	1-2	< 6.4	4.78 ± 0.36	0.272
Cr	198.2 ± 4.7	220	137-172	59.1 ± 10.5	20.25 ± 0.99	33.5
Cu	112.8 ± 2.6	140	73-118	59.6 ± 0.6	21.08 ± 0.49	50
Pb	68.2 ± 1.1	63	59-109	< 19.9	10.75 ± 0.11	20.2
Mn	131.8 ± 1.7	515	-	-	449 ± 7.78	88.7
Hg	0.1431 ± 0.0018	0.4	0.2-0.3	< 0.24	-	0.0279
Ni	120.6 ± 1.8	115	87-144	23.3 ± 15.1	20.2 ± 1.04	34
Se	10.26 ± 0.17	-	6-13	1.7 ± 0.2	-	5.44
Sr	1041 ± 0.36	870	384-1647	-	-	-
Th	25.7 ± 1.3	-	25-37	-	-	1.35
U	8.79 ± 0.36	-	9-18	-	-	-
V	29.57 ± 3.6	360	202-278	-	-	86.2
Sb	6	-	4-8	0.07 ± 0.008	-	0.145
Br	2.9	-	-	-	-	-
Ce	190	-	-	-	-	-
Co	50	46	30-48	-	-	16.9
Cs	11	-	-	-	-	-
Dy	17	-	-	-	-	-
Eu	4.1	-	-	-	-	-
Gd	13	-	-	-	-	-
Hf	6.8	-	-	-	-	-
Ho	3.5	-	-	-	-	-
La	94	-	-	-	-	-
Lu	1.2	-	-	-	-	-
Nd	85	-	-	-	-	-
P	2300	-	-	-	-	-
Rb	140	-	-	-	-	-
Sc	41	-	-	-	-	-
Sm	20	-	-	-	-	-
Ta	1.8	-	-	-	-	-
Tb	2.6	-	-	-	-	-
Ti	5.9	11	-	-	-	-
Tm	2.1	-	-	-	-	-
W	5.6	-	-	-	-	-
Yb	7.6	-	-	-	-	-
Zn	210	146	123-175	93.9 ± 2.1	40.70 ± 0.66	41.5

Nb: les éléments en bleu correspondent à des valeurs certifiées par le NIST

Bien que les différents facteurs cités précédemment (charbon d'origine, conditions de combustion, mode de traitement des gaz, mode stockage, etc.) peuvent influencer la structure chimique de la cendre, il se trouve que les contenus de cendres volantes issues de houille, trouvés dans la littérature chez la plupart des auteurs, ne divergent pas de manière remarquable [Ohki et al., 2005 ; Soco et Kalembkiewicz, 2007 ; Blaha et al., 2008 ; Norris et al., 2010 ; Pontes et al., 2010 ; Kashiwakura et al., 2010 ; Smolka-Danielowska, 2010].

IV.2. Caractéristiques physiques

Les cendres volantes siliceuses de charbon pulvérisé constituent une poudre fine contenant de nombreuses particules sphériques. La granulométrie des cendres varie de façon générale entre 0.5 et environs 300 micromètres, à noter que les particules les plus grosses sont des particules agglomérées ou des imbrûlés. Des résultats d'analyses au microscope électronique à balayage ont montré que les particules sphériques des CVC se trouvaient dans une tranche de 1 à 150 micromètres, alors que les particules irrégulières sont souvent plus larges [Ramezani pour, 2013 ; Wesche, 1990].

Concernant la surface spécifique, le Tableau A- 5 présente des valeurs issues de la littérature. Les surfaces spécifiques sont mesurées par différentes méthodes et montrent des valeurs très différentes suivant la technique utilisée. Les valeurs obtenues sur des cendres volantes par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller nitrogen absorption technique) sont de 2 à 20 fois plus élevées que celles obtenues par la méthode Blaine, qui est la plus utilisée en France. Par cette dernière, les cendres volantes de charbon ont des surfaces spécifiques Blaine qui varient de façon générale entre 2200 et 5500 cm²/g, mais qui peuvent aussi être en-dessous ou au-delà dans certains cas [Wesche, 1990]. Il faut noter que la différence de valeur entre les méthodes Blaine et BET est due au fait que la technique BET mesure la totalité des vides présents en surface des particules. Le Tableau A- 5 met aussi en évidence les différences et la non proportionnalité des valeurs de surfaces spécifiques suivant la méthode utilisée.

Tableau A- 5 : Surface spécifique de cendres volantes mesurées par les méthodes Blaine et BET [Cabrera et Hopkins, 1982]

Echantillon CVC	Méthode Blaine (cm ² /g)	Méthode BET (cm ² /g)
CVC- a	3050	40700
CVC- b	4130	38200
CVC- c	3350	10200
CVC- d	2090	4800
CVC- e	1930	47000
CVC- f	6710	89000
CVC- g	3110	65000
CVC- h	2880	12400
CVC- i	2540	9700

Comme les autres propriétés physico-chimiques, la masse volumique réelle d'une cendre est très variable suivant son origine et celle du charbon dont elle provient. Des études sur 11 CVC (Tableau A- 6) ont mis en évidence les variations de masse volumique réelle et de surface spécifique Blaine suivant le type de charbon utilisé [Carette et Malhotra, 1984].

Tableau A- 6 : Masse volumique réelle et surface spécifique Blaine de CVC provenant de différents types de charbon [Carette et Malhotra, 1986]

Echantillon	Type de charbon	Masse volumique réelle (g/cm ³)	Surface spécifique Blaine (cm ² /g)
CVC- 1	Bitumineux	2.35	2890
CVC- 2	Bitumineux	2.58	3120
CVC- 3	Bitumineux	2.88	1270
CVC- 4	Bitumineux	2.96	1980
CVC- 5	Bitumineux	2.38	4480
CVC- 6	Sub-bitumineux	2.22	3030
CVC- 7	Sub-bitumineux	1.90	2150
CVC- 8	Sub-bitumineux	2.05	3260
CVC- 9	Sub-bitumineux	2.11	2400
CVC- 10	Lignite	2.38	2860
CVC- 11	Lignite	2.53	5810

IV.3. Caractéristiques minéralogiques

La minéralogie des CVC est également fonction de la centrale thermique d'origine et des caractéristiques du charbon introduit dans la chaudière. La composition minérale des CVC comporte néanmoins de façon générale une phase vitreuse non cristalline ou "verre" (50-90%) [Wesche, 1990] et une plus petite part de matière cristallisée.

Il a été observé par microscopie et DRX, qu'après extraction d'eau, 14 échantillons de cendres volantes de charbon pulvérisé ne présentaient que 4 phases cristallisées significatives : quartz, mullite, magnétite et hématite [Watt et al., 1965 ; Ramezani pour, 2013].

Il faut aussi noter que la phase vitreuse des cendres volantes, qui constitue une enveloppe riche en silice, est très liée à leur réactivité. La vitrification de cette enveloppe est due à leur refroidissement rapide au contact de l'air à la sortie des chaudières. Les cendres à haute teneur en calcium (cendres calciques selon la norme ASTM, American Society for Testing and Material) présentent quant à elles une composition chimique de la phase vitreuse assez

différente de celle des cendres de classe F (différences de proportions), ce qui expliquerait leur plus forte réactivité [Diamond et Lopez-Florez, 1981 ; Mehta, 1983].

Le Tableau A- 7 présente quelques compositions minérales de CVC avec différentes sources et différents charbons d'origine.

Tableau A- 7 : Composition minérale en pourcentage massique de cendres volantes siliceuses et calciques [Ramezani pour, 2013 ; Carette et Malhotra, 1986]

Classe des CVC selon ASTM	Type de charbon	Verre (%)	Quartz (%)	Mullite (%)	Magnétite (%)	Hématite (%)	P.A.F (%)
Classe F	Bitumineux	72.1	4	12.6	6.2	1.6	3.5
Classe F	Bitumineux	70.1	3.2	3.3	17.2	4.7	1.5
Classe F	Bitumineux	55.6	6.2	19.8	5.6	3.1	9.7
Classe F	Bitumineux	54.2	8.3	23.5	4.4	2.1	7.5
Classe C	Sub-bitumineux	90.2	2.9	6.1	-	-	0.8
Classe C	Sub-bitumineux	83.9	4.1	10.2	-	1.4	0.4
Classe C	Sub-bitumineux	79.8	8.7	11.5	-	-	0.8
Classe C	Lignite	94.5	4.6	-	-	-	0.9

Nb : La classe F correspond aux cendres siliceuses et la classe C aux cendres calciques selon l'ASTM

IV.4. Caractéristiques environnementales

➤ **La solubilité** des éléments contenus dans les cendres volantes dépend des phases auxquelles ils sont liés (phase vitreuse ou cristallisée) et aux conditions (pH, température...) auxquelles ils sont exposés [Blisset & Rowson, 2012].

Le pH des cendres volantes se situe entre 4,5 et 12,0, suivant la teneur en soufre du charbon d'origine ainsi que de leur teneur en hydroxydes et en carbonates de calcium et de magnésium qui dépendent du procédé de combustion [François et al., 2006 ; Jambhulkar & Juwarkar, 2009 ; Pandey & Singh, 2010]. Des études ont montré que l'acidité de l'éluât issu d'une cendre volante va dépendre du rapport Ca/S. En effet, si ce rapport est inférieur à 2,5, l'éluât sera acide et si Ca/S est supérieur à cette valeur, l'éluât sera alcalin [Anisworth & Rai, 1987 ; Pandey & Singh, 2010]. Comme le montre l'échantillon de référence du NIST présenté dans le Tableau A- 4, avec un rapport Ca/S de 7.5, l'effet via le pH a une conséquence importante sur la lixivabilité des cendres volantes [Izquierdo & Querol, 2012]. Il a été observé que dans la zone de pH 7-10, les éléments Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Ti, U et Zn ont une solubilité minimale contrairement aux anions As, Cr, Se, V et W qui ont un maximum

solubilité même si la présence de Ca réduit le relargage de As et de V [Izquierdo & Querol, 2012]. La lixiviation des cendres volantes (classe C) de centrale thermique montre qu'elles relâchent d'abord les sels KCl, BaCrO₄, NaCl, CaSO₄.H₂O [Tiruta-Barna et al., 2010]. Selon les études de Lapa et al. (2007) et de Rakotoaisoa (2003), la méthode de lixiviation préconisée par la norme EN12457-2 a conduit à une faible solubilité des éléments traces (As, Cd, Hg, Ni, Pb et Zn) de cendres volantes issues des chaudières LF [Lapa et al., 2003] et CP [Rakotoarisoa, 2003].

➤ **La radioactivité** des cendres volantes de charbon est très liée à celle du charbon d'origine. Smolka-Danielowska (2010) a présenté, en se basant sur des références correspondant au charbon de pays tels que le Brésil, le Canada, les USA, le Japon ou la Pologne, que le charbon renfermait en moyenne 1 mg/kg d'uranium et 3 mg/kg de thorium. Selon Meij & te Winkel (2007), l'enrichissement relatif des cendres volantes par rapport à leur charbon d'origine est quasiment nul concernant ces éléments.

En prenant comme repère la radioactivité naturelle (eau de mer) égale à 12 Bq/kg (activité exprimée en becquerels par kg), celle du corps humain avoisinant les 130 Bq/kg due au potassium (K⁺) et la radioactivité naturelle du granite qui atteint les 1000 Bq/kg, des données sur plus de 20 échantillons étudiés par Smolka-Danielowska (2010) en Pologne ont mené à une radioactivité des cendres qui dépend surtout des radionucléides U-238 (12 à 79 Bq/kg), Th-232 (34 à 141 Bq/kg) et K-40 (environ 130 Bq/kg). D'autres études ont conduit à des résultats différents, qui placent comme radionucléides principaux les éléments Ra-226 (environ 200 Bq/kg), Th-232 (environ 200 Bq/kg), et K-40 (environ 130 Bq/kg) [Kovler et al., 2005]. Cependant, bien que la teneur en Ra-226 des CVC dépasse plus de trois fois celle d'un ciment Portland, le taux d'exhalation du radon des cendres volantes est environ 14 fois plus petit. Les autres radionucléides qui ont été identifiés dans les CVC sont Ra-228, Pb-210, Ru-222 et Ru-220 [Pandey & Singh, 2010].

V. LES EFFETS DES CENDRES VOLANTES DE CHARBON SUR LES MATERIAUX À BASE DE CIMENT

Les effets des cendres volantes de charbon sur les matrices à base de ciment, étudiés depuis plusieurs décennies maintenant, ont fait l'objet d'une multitude d'ouvrages et de publications. Les avantages de l'incorporation des cendres siliceuses dans les matrices à base de ciment, mais surtout leurs inconvénients liés notamment à la quantité de carbone contenus dans les cendres volantes de charbon, seront abordés ici. Il faut aussi retenir que la liste des effets abordés par la suite reste non exhaustive, étant donné le nombre de références rencontrées.

V.1. Effets positifs à l'incorporation des CVC siliceuses dans les matrices à base de ciment

V.1.1. Avantages à l'état frais

Un des avantages notables du remplacement de ciment par des cendres volantes dans la fabrication de béton est une **réduction de la chaleur d'hydratation**. La prise des matrices à base de ciment est accompagnée de réactions exothermiques qui causent une augmentation de température dans les ciments et bétons. Le remplacement d'une partie du ciment dans la fabrication de bétons conduit notamment à une baisse de la chaleur d'hydratation non négligeable, évitant par la même occasion des fissures dues à une grande variation de température après refroidissement, lors du coulage de certains types d'ouvrages [Phileo, 1967]. Les travaux d'Elfert ont confirmé l'évolution de température des bétons ainsi que l'effet des cendres volantes sur la baisse de la chaleur d'hydratation [Elfert, 1973]. Des mesures de température sur 35 jours, sur un ouvrage témoin à 167kg/m³ de ciment, comparé à deux autres avec respectivement 30% de remplacement par des cendres volantes et 30% de remplacement par des schistes diatomées calcinées, ont été réalisés et les essais ont conduit à un écart allant jusqu'à environ 5°C dès le dixième jour [Elfert, 1973].

Ces premières études, ayant porté sur des ouvrages en béton de grande taille, n'ont pas toujours tenu compte des autres facteurs tels que les pertes de chaleur, les propriétés thermiques du béton et le type d'ouvrage. C'est dans ce sens que Williams et Owens (1982) ont présenté une estimation de l'effet des dimensions de l'ouvrage sur les augmentations de température des bétons de cendres volantes. Bamforth [Bamforth, 1980] a fait une étude approfondie in situ sur des fondations en béton contenant des cendres volantes ou du laitier de haut fourneau en remplacement du ciment. Ces études ont mené à la conclusion que plus on remplaçait de ciment par des cendres ou du laitier, plus l'évolution de température était lente et plus bas était le maximum de température atteint lors de l'hydratation.

Un autre avantage de l'utilisation des cendres volantes de charbon dans les matrices à base de ciment est la **réduction de leur demande en eau** par rapport à un témoin ne contenant que du ciment Portland [Fliert Van Der, 1956 ; Guillaume, 1963 ; Venuat, 1962 ; Venuat, 1965 ; Venuat, 1966 ; Wesche, 1990 ; Wierig, 1970]. Cependant, il faut noter que la demande en eau des cendres volantes est très liée à la perte au feu, à la finesse, à la composition et à la forme des grains des cendres.

Un effet positif qui peut être lié à cette réduction de la demande en eau est **l'amélioration de la maniabilité**. De manière générale, pour les cendres siliceuses, la maniabilité d'un béton (ou mortier) avec remplacement d'une partie de ciment est meilleure que celle du béton sans cendres volantes pour un même rapport E/L. Cependant, ce comportement peut être différent selon la qualité de la cendre et ses caractéristiques. Selon Owens [Owens, 1979], le principal facteur qui influence les effets des cendres sur la maniabilité du béton est la proportion des matériaux grossiers ($> 45\mu\text{m}$) dans la cendre.

Cette amélioration de maniabilité induite par l'incorporation des cendres volantes s'accompagne d'un **pompage** plus facile du béton [Jacobs, 1982 ; Keller, 1983 ; Wogrin, 1960 ; Wesche, 1990], d'une meilleure **compaction, fluidité et plasticité** de façon générale [Babatchev, 1980 ; Bottke, 1982 ; Jacobs, 1978 ; Keller, 1983 ; Lewandowski, 1983 ; Maengel, 1971 ; Rose et Russel, 1959 ; Wogrin, 1960 ; Wesche, 1990]. Les efforts de **coulage** et de **compactage** sont réduits [Jacobs, 1982 ; Lewandowski, 1982] avec par conséquent moins de risque de **retassure en surface** [Babatchev, 1980 ; Chu et al., 1955 ; Wesche, 1990]. La capacité d'agglomération des bétons de cendres volantes est plus élevée [Gross, 1979 ; Korac, 1983] et le **ressuage** réduit [Bottke, 1982 ; Venuat, 1966 ; Wesche, 1990].

V.1.2. Avantages à l'état durci

Le pouvoir pouzzolanique et/ou hydraulique des cendres volantes de charbon :

Les cendres volantes de charbon sont dites pouzzolaniques lorsque, mélangées avec de la chaux et de l'eau, elles font prise et forment des hydrates stables. On les considère comme hydrauliques lorsque mélangées à de l'eau seule, il y a un phénomène de durcissement à l'instar du ciment. Le pouvoir pouzzolanique des cendres est généralement retrouvé dans les cendres siliceuses provenant de centrales CP classiques mais aussi de centrales LF, alors que le pouvoir hydraulique est retrouvé essentiellement dans les cendres silico-calciques des centrales LF (avec injection de calcaire). En effet, les cendres à haute teneur en calcium, composées principalement d'une phase vitreuse avec quelques phases cristallisées (dont C_2S , C_3A , CaSO_4 , MgO , CaO libre et $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) forment avec l'eau de l'ettringite, des monosulfoaluminates hydratés et des C-S-H qui sont responsables du durcissement. Ghosh et Pratt [Ghosh et Pratt, 1981] ont noté que le comportement des C_2S et des C_3A , lors de l'hydratation des cendres volantes, est le même que celui dans le ciment, sauf pour la formation des C-S-H à partir de la phase vitreuse qui est assez lente en comparaison. Les cendres volantes à faible teneur en calcium font prise lorsque des alcalins ou de la portlandite sont rajoutés au mélange. Des produits tels que les C-S-H, C_2ASH_8 et C_4AH_{13} sont ainsi formés, puis C_3AH_6 qui sera formé à un stade ultérieur [Uchikawa, 1986]. Plus la portlandite va être fournie, plus elle va être consommée et fixée par la silice et l'alumine de la cendre. Le degré d'hydratation de la cendre augmente en présence de gypse, car la surface est activée par la destruction de la structure vitreuse, libérant ainsi des aluminates qui vont réagir avec les sulfates.

L'existence de ces réactions pouzzolaniques induit ainsi une **production des résistances mécaniques à long terme**. Cependant, le développement des résistances de bétons aux cendres volantes est influencé par plusieurs variables dont les principales sont : les propriétés de la cendre, sa composition chimique, la taille de ses particules et sa réactivité, mais aussi les conditions de cure du béton. C'est ainsi, que certaines des premières cendres volantes étudiées ont eu comme effet de réduire les résistances mécaniques à tout âge, car elles présentaient beaucoup de particules grossières et un taux d'imbrûlés relativement élevé [Lamond, 1983]. Une étude sur 10 cendres volantes de classe F de différentes sources a mené à la conclusion que ces cendres étaient plus sensibles que les cendres de classe C ou que les bétons témoins, aux basses températures de cure. Cette étude a montré l'importance d'une cure adaptée au type de béton, pour le développement des résistances de bétons avec ou sans cendres volantes. D'autres études, dont celle de Takaisky [Tikaisky et al., 1988], ont montré que les résistances (flexion et compression) à court terme des bétons de cendres volantes étaient légèrement plus faibles que celles des bétons témoins, mais les dépassaient clairement à long terme. **Le fluage** était aussi réduit pour des conditions d'essais identiques et **le retrait** similaire ou réduit par rapport aux bétons témoins, pour des conditions de cure similaire.

La réduction de la porosité a été observée de façon qualitative et/ou quantitative dans de nombreuses études microstructurales de pâtes de ciments + cendres volantes, et il y a un agrément général sur le fait que les cendres volantes réagissent avec la chaux dans l'environnement alcalin d'un ciment hydraté [Cabrera & Plowman, 1982 ; Diamond, & al., 1980 ; Ghose & Pratt, 1981 ; Jambor, 1963 ; Kokubu & Yamada, 1974 ; Montgomery & al., 1981 ; Plowman & Cabrera, 1981]. Les principales divergences dans la littérature portent surtout sur l'âge du commencement de la réaction pouzzolanique, les résultats variant de 3 à 28 jours. Manmohan et Mehta [Manmohan & Mehta, 1981] ont observé que la transformation de pores larges en pores plus fins sont la conséquence de la réaction pouzzolanique entre le ciment portland et les cendres volantes, réduisant ainsi la perméabilité de la matrice cimentaire.

L'utilisation des cendres volantes a donc aussi été observée sous l'aspect d'une **diminution de la perméabilité dans les bétons** de cendres volantes, avec pour conséquence avantageuse une augmentation de leur durabilité. En effet, il est généralement observé que moins un béton est perméable, plus il est résistant aux solutions agressives et aux eaux pures [Ramezani pour, 2013]. Plusieurs investigations ont été faites dans ce sens, tels que les travaux de Davis [Davis, 1954]. La perméabilité de tuyaux en béton avec et sans cendres volantes a été mesurée à 28 jours et 6 mois et les résultats (Tableau A- 8) montrent que la perméabilité était directement reliée au temps d'hydratation. En effet, à 28 jours, alors que la réaction pouzzolanique en est à ses débuts, les bétons de cendres volantes sont plus perméables que les témoins ; à 6 mois, très probablement grâce à la réaction pouzzolanique au sein de la matrice cimentaire, la perméabilité des bétons de cendres volantes est très nettement diminuée et est inférieure à celle des bétons témoins.

Tableau A- 8 : Perméabilité relative de bétons avec et sans cendres volantes [Davis, 1954]

Cendre volante	% massique de CV du liant	Eau/Liant(C+CV)	Perméabilité relative au témoin (%)	
			28 jours de cure	6 mois de cure
Aucune (Témoin)	-	0.75	100	26
Chicago	30	0.70	220	5
	60	0.65	1410	2
Cleveland	30	0.70	320	5
	60	0.69	1880	7

La réduction de perméabilité induite par l'incorporation de cendres volantes aura donc un impact direct positif sur la diffusion des ions tels que les chlorures [Browne, 1980 ; Barrer, 1951]. **La réduction de la perméabilité aux gaz, particulièrement à l'air et au CO₂**, joue aussi un rôle important dans la durabilité des bétons de cendres volantes.

En 1937, Davis et al. [Davis et al., 1937] ont rapporté que certaines cendres volantes augmentaient les résistances aux attaques sulfatiques, d'autres étaient inefficaces et certaines avaient un effet nuisible, augmentant alors les détériorations. Dikeou [Dikeou, 1970], dans ses travaux sur 30 bétons avec ciment Portland ou ciment Portland+cendres volantes, a conclu que les 12 cendres volantes testées avaient augmenté la résistance aux sulfates.

Un autre exemple d'avantage sur la durabilité apporté par les cendres volantes est la **réduction du risque de réaction alcali-silice (RAS)** [Stanton, 1942 ; Poole, 1981 ; Dunstan, 1981]. La RAS est la forme la plus commune de réaction alcali-granulat (RAG). Les cendres volantes de charbon, utilisées en proportion correcte comme addition seule ou en combinaison avec la fumée de silice par exemple, ont tendance à réduire le pH de la solution interstitielle sous la valeur minimale requise pour générer de l'expansion avec le granulat utilisé. Aussi, la consommation de la portlandite Ca(OH)₂, source des ions OH⁻ pour la solution interstitielle, va contribuer aux mécanismes défavorables aux risques de RAS. Enfin, la réduction de la perméabilité du système va entraîner la diminution de l'apport d'humidité nécessaire à la RAS.

En incorporant des cendres volantes aux mélanges à béton, les fabricants de ciment et de béton peuvent **réduire les émissions de gaz à effet de serre qui accompagnent la fabrication du ciment portland et du béton**. L'emploi accru des cendres volantes dans la fabrication du béton participe donc potentiellement à une protection durable de l'environnement, puisque cela permet d'éviter l'aménagement de nouveaux lieux d'enfouissement et d'économiser d'autres ressources naturelles.

Le prix compétitif de l'emploi de cendres volantes dans les matrices à base de ciment est un avantage très important. Employé judicieusement, le béton à base de cendre volante est très intéressant au niveau des coûts. Il est facile et rapide de le mettre en place, il requiert moins de matériel et de main d'œuvre (cf. avantages cités précédemment), ce qui permet donc quelques fois de raccourcir la durée des travaux.

V.2. Les effets négatifs des CVC à leur incorporation dans les matrices à base de ciment

L'incorporation de cendres volantes dans la fabrication de ciments et de bétons a aussi des inconvénients. Cette partie de la bibliographie qui concerne les effets négatifs, a principalement été exploitée dans le sens des influences liées aux taux d'imbrûlés et de carbone libre contenus dans les cendres volantes de charbon. **En effet, les cendres de Spreader Stoker qui concernent notre étude sont particulièrement liées à cette problématique.**

Il faut d'abord noter que la quantité de carbone libre est liée à la perte au feu (perte de masse en rapport au taux d'imbrûlés à 1000°C), d'où les possibilités de confusion entre ces termes. A priori cet amalgame n'est pas dommageable car il est statué que la quantité de carbone représente au moins 99% du taux d'imbrûlés [Dodson, 1990]. Cependant il faut aussi remarquer que d'autres auteurs estiment que la différence est sensiblement plus grande entre la quantité de carbone et le taux d'imbrûlés [Brown & Dykstra, 1995 ; Fan & Brown, 2001 ; Ozdemir & Celik, 2002 ; Burris, Li & Riley, 2005], variant jusqu'à 5%.

D'après les études de Mateos [Mateos, 1960-61], les imbrûlés ne sont pas réactifs, ils ont une **influence notamment sur la granularité et la forme des particules de cendres volantes**, ce qui impliquera d'autres effets liés à la granularité des cendres volantes de charbon sur les matrices à base de ciment (mortiers et bétons) telle **qu'une augmentation de la surface spécifique**. En effet, les particules de carbone sous forme d'amas de plaquettes poreuses ont une surface spécifique plus élevée d'où l'augmentation de la surface spécifique du matériau suivant celle de la quantité d'imbrûlés.

V.2.1. Effets des imbrûlés et du carbone contenus dans les CVC à l'état frais

La maniabilité est normalement améliorée par les cendres volantes dans les bétons (cf. 6.1.1). Cependant, elle est affectée de manière négative avec l'augmentation de la perte au feu. Les études de Wierig [Wierig, 1970] ont mis en évidence une réduction de l'écoulement relatif en fonction de l'augmentation de la perte au feu. Cet effet sur la maniabilité peut aussi être induit par **l'augmentation de la demande en eau** liée à la quantité d'imbrûlés. En effet, l'obtention d'une consistance normalisée varie de manière non négligeable avec la quantité de carbone ; une faible absorption d'eau a été notée avec un taux d'imbrûlés d'environ 1%, mais en montant à 10%, la demande en eau croît à cause du carbone qui consomme de grandes quantités d'eau [Venuat, 1962]. Dans le cas d'un remplacement de ciment Portland avec deux cendres volantes qui ont respectivement 3,6% et 9,3% de perte au feu (PAF), la demande en eau pour des valeurs égales à l'essai d'étalement a augmenté de plus de 10 kg/m³ de béton [Lewandowski, 1983]. Cette augmentation de la demande en eau liée aux imbrûlés peut notamment être interprétée par la forme irrégulière et poreuse des particules de carbone que l'on retrouve dans les cendres volantes. Ces formes vont de même induire une augmentation de la surface spécifique des cendres volantes.

Le temps de prise est retardé de façon générale par les cendres volantes siliceuses à travers des facteurs tels que les proportions, la finesse et la composition chimique de la cendre.

Cependant la quantité d'eau de la pâte, le ciment et la température y jouent les rôles principaux [Lane, 1983 ; Lukas, 1974 ; Venuat, 1974]. La composition chimique des cendres siliceuses, notamment celle des cendres avec un taux de carbone élevé, a aussi été reconnue comme ayant un effet retardateur. Une série de tests effectués par Lane [Lane, 1983] incluant des cendres avec des taux de carbone différents (Tableau A- 9) ont montré que le temps de prise a quasiment doublé par rapport au témoin pour une cendre avec un taux de carbone d'environ 16%. Les tests ont été conduits selon la norme [ASTM C 191], c'est-à-dire à consistance normalisée. Ces résultats incluent donc les effets des imbrûlés et de la teneur en eau.

Tableau A- 9 : Effets des imbrûlés sur la demande en eau et le temps de prise [Lane, R.O., 1983]

Source CV	Ciment(g)	Cendres(g)	Eau(g)	PAF (%)	T début de prise	T fin de prise
Témoin	650	0	165	-	2h10	3h55
Gallatin	406	244	169	2.35	3h25	4h40
Kingston	406	244	169	3.16	4h00	5h05
Colbert	406	244	186	10.45	4h20	6h35
Watts bar	406	244	243	15.68	6h25	7h10

NB : Gallatin, Kingston, Colbert et Watts Bar sont des centrales thermiques CP aux USA.

Les effets des cendres volantes sur **les déformations liées au retrait plastique** ne sont pas aussi significatifs que ceux liés au rapport Eau/Liant [Yuan et Cook, 1983]. Cependant, la quantité d'eau nécessaire à l'obtention d'une bonne maniabilité est moins élevée lorsqu'on utilise des cendres volantes, or les imbrûlés ne font qu'accroître cette demande. Cette réduction d'eau disponible va donc affecter le retrait plastique. Les expériences menées par Mouritzen [Mouritzen, 1980] tendent à montrer que l'utilisation de cendres volantes peut mener soit à un meilleur ou à un moins bon retrait plastique.

L'utilisation des cendres volantes dans les bétons est connue comme **affectant le dosage en adjuvants et en agents entraineur d'air** qui permettent d'avoir la bonne quantité d'air occlus dans le béton fabriqué [Clendenning & Durie, 1963 ; Wesche, 1991 ; Hasholt, 2002]. Les agents entraineur d'air sont fortement adsorbés par une fraction des cendres volantes et se retrouvent en insuffisance dans l'interface air-eau/ciment, ce qui provoque un déséquilibre alors que leur rôle était de stabiliser cette interface [Hachmann et al., 1998 ; Hill et al., 1997]. Une augmentation du dosage peut régler ce problème, mais les variations de propriétés des cendres volantes engendrent des variations larges et inacceptables pour les agents entraineur d'air [Hachmann et al., 1998 ; Freeman et al., 1997]. De plus, les études ont montré que l'air occlus des bétons avec cendres volantes décroît avec le temps [Gebler & Klieger, 1983 ; Lane, 1991 ; Zhang, 1996]. Ce phénomène d'adsorption des cendres volantes est attribué à la partie imbrûlée de sa fraction [Clendenning & Durie, 1963 ; Gebler & Klieger, 1983 ; Gao et al., 1997 ; Freeman et al., 1997 ; Hachmann et al., 1998 ; Nasvik & Pistilli, 2004]. En effet, une grande partie de la surface du carbone est non polaire, contrairement à la surface des particules inorganiques. Ceci fournit des sites d'adsorption actifs pour la partie hydrophobe

des agents tensio-actifs, ainsi le carbone se retrouve en compétition avec l'interface air / eau comme le montre la Figure A- 7.

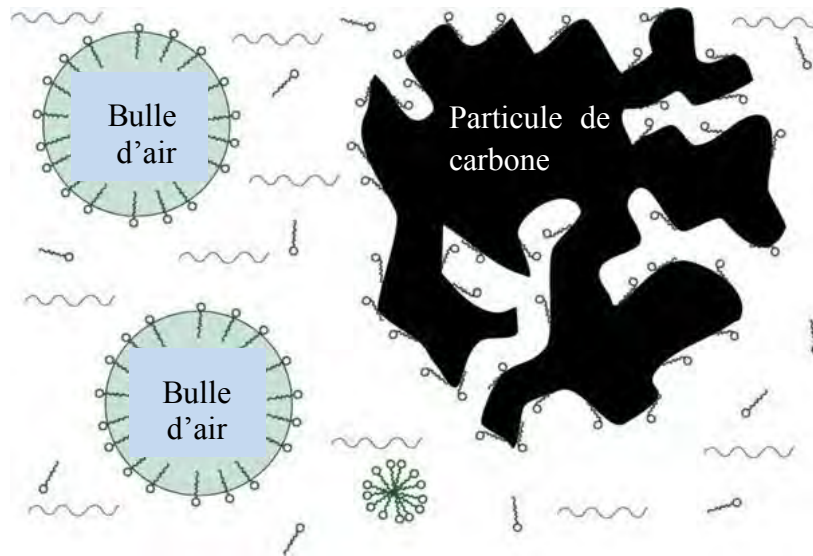


Figure A- 7 : Sites d'adsorption des agents entraîneur d'air d'après Hachmann et al., 1998

Des études plus récentes de Hurt et al. [Hurt et Gibbins, 1995] ont, cependant, débattu sur le fait que d'autres paramètres pouvaient aussi influencer l'adsorption d'agents entraîneur d'air telles que la surface spécifique, l'accessibilité à la surface des cendres et la composition chimique de ces dernières. De nombreuses études [Külaots et al., 2004 ; Yu et al., 2000 ; Gao et al., 2002 ; Gao et al., 1997 ; Hachmann et al., 1998 ; Freeman et al., 1997] sur la problématique des agents entraîneur d'air ont mené à une régulation mondiale du taux d'imbrûlés dans les cendres pour leur utilisation dans le béton. Cependant, le taux permis peut dépendre d'une réglementation locale dans des cas particuliers.

V.2.2. Effets des imbrûlés et du carbone contenus dans les CVC à l'état durci

Le taux de carbone (indiqué par la perte au feu) contenu dans les cendres volantes est signalé comme **affectant les résistances mécaniques des bétons**. Les causes sont attribuées à l'augmentation, lorsque la quantité de carbone augmente, de la demande en eau et celle de la quantité d'agents entraîneur d'air [Soerensen, 1981 ; Cain, 1981 ; Matthews & Gutt, 1978 ; Legg, 1965]. Cependant, ce sont surtout les compositions minéralogiques avec leur rôle sur la réactivité de la cendre, plutôt que les compositions chimiques, qui influent sur les résistances des matrices à base de ciment [Joshi, 1980].

Des tests menés par Lewandowski (1982) ont mis en évidence un **effet des imbrûlés sur le module d'élasticité sous une contrainte en compression** pour des bétons de cendres volantes, dont les pertes au feu (PAF) respectives de 3,6 et 9,3% ont conduit à des modules décroissant suivant l'augmentation de PAF. Cependant, cet effet peut aussi être lié à la

demande plus élevée en eau (des bétons de cendres volantes avec plus d'imbrûlés) qui entraîne une baisse des résistances en compression.

On peut définir le **fluage** comme la variation de déformation dans le temps due à une pression constante appliquée. Dans un essai de fluage, on définit le facteur de fluage ϕ comme le rapport entre ϵ_c qui représente la déformation de fluage et ϵ_{el} qui représente la déformation élastique ($\phi = \epsilon_c / \epsilon_{el}$). Les résultats de Ghosh et Timusk (1981) dont l'étude comprend plusieurs types de bétons avec ou sans cendres volantes (pertes au feu entre 6,3 et 18,2%), montrent une **diminution des facteurs de fluages** (essais avec séchage simultané) de 12 à 37% par rapport aux bétons sans cendres volantes. Cependant, les bétons avec les PAF les plus élevées ont présenté des facteurs de fluage plus élevés que ceux avec une faible PAF. Gifford [Gifford, 1982] ne note pas de réelle différence de fluage classique (essais sans séchage simultané) sur des bétons de masse avec une augmentation de la PAF.

Le retrait en dessiccation (rétrécissement de l'éprouvette) a été jugé plus faible sur mortiers avec des cendres qui ont une perte au feu plus petite à travers les tests menés par Flier Van Der sur plusieurs cendres volantes avec des pertes au feu différentes [Fliert Van Der, 1956]. Le carbone aurait donc **un effet négatif sur le retrait des mortiers**. Pour Lewandowski [Lewandowski, 1983], en passant de cendres avec 3% de perte au feu à des cendres avec 9% de perte au feu (PAF), on a un retrait qui varie à peine, cette variation de retrait étant même négligeable pour des cendres allant jusqu'à 15% de PAF. Pour d'autres auteurs, [Munday et al., 1982 ; Ghosh & Timusk, 1981 ; Fulton & Marshall, 1956], le retrait s'est avéré être croissant avec l'augmentation de la PAF des cendres utilisées. Il est, cependant, important de noter que l'augmentation du retrait est en partie due aux ratios Eau/Liant plus élevés. Les tests de Venuat [Venuat, 1962] dans lesquels la PAF n'était au maximum que de 6,8%, ont conduit à des retraits soit plus bas soit plus hauts, selon le type de ciment et la quantité de remplacement par des cendres, mais ces valeurs de retrait restaient toujours inférieures à celles du témoin.

La perte au feu et la quantité de carbone affectent donc le retrait. Cependant, des tests avec différents types de cendres volantes n'ont pas pu démontrer que le carbone avait un **effet sur le gonflement** de mortiers, même si la tendance penchait plutôt vers des gonflements plus élevés avec l'augmentation de la perte au feu [Munday et al., 1982].

La couleur noirâtre et les tâches des matrices à base de ciment avec cendres volantes empêchent leur utilisation dans certains types d'ouvrages, cependant elle n'est pas seulement imputée aux imbrûlés présents dans la cendre. En effet, avec les nouveaux brûleurs de type « low Nox » (chaudières LF), on peut avoir des cendres très sombres même avec des pertes au feu inférieures à 1%, ce qui peut signifier que la couleur n'est pas seulement liée au taux d'imbrûlés. Cette dernière dépend surtout de la composition chimique, par exemple des quantités de Mn_2O_3 et Fe_2O_3 , qui influence plutôt l'aspect rougeâtre ainsi que de la quantité de carbone qui agit sur l'aspect plus ou moins sombre [ASTM standard E 306-84].

V.3. Applications

Les cendres volantes de charbon sont utilisées avec d'autres matériaux ou seules dans de nombreuses applications telles que :

V.3.1. Utilisation dans les ciments et bétons

L'utilisation dans les matrices à base de ciment est aujourd'hui exclusivement réservée aux cendres siliceuses (centrales à charbon pulvérisé). Les spécifications et critères de conformité des cendres sont régies par la norme NF EN 450-1 révisée en 08/2012, la fabrication de ciments composés avec des cendres volantes et/ou autres constituants est encadrée par la norme NF EN 197-1 du 02/2001. Deux voies sont employées pour les incorporer au béton :

- Utiliser un ciment aux cendres volantes : dans ce cas de figure, le ciment doit alors, en France, respecter la norme NF EN 197-1.
- Utiliser les cendres en tant que composant supplémentaire du béton, c'est à dire en tant qu'additions de type II, au sens de la norme NF EN 206-1.

Ces applications des CVC sont les plus anciennes (pour l'utilisation des cendres volantes) et les plus développées du point de vue recherche et technologie.

V.3.2. Stabilisation/solidification de déchets

Les déchets toxiques de matériaux industriels sont présents dans de nombreux procédés, une des méthodes employées pour piéger ces déchets est la stabilisation ou solidification de ces derniers. Le procédé de stabilisation consiste à mélanger le matériau avec de l'eau, des cendres volantes et un agent qui va activer le durcissement du mélange (chaux, chaux+gypse ou encore ciment). Après durcissement, il en résulte un matériau pierreux dont le relargage en lixiviation est grandement réduit. Les mécanismes de piégeage des composés inorganiques sont principalement : la capture dans le gel de la structure, la diminution de la solubilité des métaux lourds due à la haute alcalinité dominante et la formation de silicates insolubles, les faibles perméabilité et diffusivité à l'eau et aux ions du matériau solidifié ou encore l'adsorption physique et les liaisons physico-chimiques, dues aux produits de réactions entre l'eau et les cendres activées qui ont des surfaces spécifiques élevées favorisant ce type de liaisons [Wesche & Bijen, 1990]. Il faut aussi noter que la stabilisation de déchets avec des cendres volantes a un avantage économique considérable.

V.3.3. Fabrication de granulats légers

Il existe plusieurs procédés de fabrication de granulats artificiels à base de CVC. Les principales différences entre ces méthodes sont les techniques utilisées pour l'agglomération des cendres et celles pour le durcissement des granulats (la solidification) [Bijen, 1983 ;

Aineto, 2005]. Les propriétés des granulats légers à base de CVC sont les mêmes que ceux fabriqués à partir d'un autre matériau tel que l'argile. L'utilisation de granulats légers comparée à celle de granulats normaux présente néanmoins autant de désavantages que d'avantages [Bijen, 1983 ; Wesche, 1990]. On peut citer comme inconvénients : le besoin de ciment plus élevé, un module d'élasticité plus faible, une baisse de la maniabilité durant les premières heures après malaxage, la carbonatation plus rapide augmentant théoriquement les risques de corrosions d'armature, des propriétés d'isolation acoustique moins bonnes, etc. Les avantages notés sont : une densité apparente plus petite, diminuant ainsi les coûts de manutention de transport, la résistance au flux de chaleur renforcée par le caractère amorphe des cendres volantes, les contraintes internes liés aux gradients de température plus faibles, la résistance au feu plus élevée.

CONCLUSION

Cette revue de la littérature a mis en évidence le manque de données concernant les cendres volantes issues de centrales thermiques à chaudière de type Spreader Stoker. Cependant, des études préliminaires menées au LMDC [Sow, 2012] ont montré que ces cendres pouvaient se rapprocher d'un point de vue physico-chimique, mais surtout minéralogique, des cendres volantes de charbon pulvérisé contenant un pourcentage élevé d'imbrûlés.

C'est dans ce sens que la bibliographie, liée aux cendres de charbon pulvérisé, nous a fourni des informations multiples sur les caractéristiques physico-chimiques, minéralogiques et environnementales sur les cendres volantes. Ces informations pourront être confrontées par la suite à la caractérisation des cendres de Spreader Stoker qui sera effectuée durant cette thèse.

De même, les conséquences liées à l'incorporation des cendres volantes Spreader Stoker dans les matrices à base de ciment nécessitent une investigation plus poussée. En effet, une comparaison avec des cendres volantes de charbon pulvérisé à haute teneur en imbrûlés pourrait nous avancer au déblocage d'un verrou scientifique de cette thèse : le rôle du carbone et des imbrûlés contenus dans les cendres volantes sur les matrices à base de ciment.

PARTIE B : PROCEDURES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX UTILISES

Chapitre B-1 : Procédures expérimentales

Sommaire

INTRODUCTION	43
I. Méthodes de caractérisation physico-chimique	43
I.1. La granulométrie laser.....	43
I.2. Masse volumique réelle par la méthode hydrostatique	43
I.3. Détermination de la surface spécifique par la méthode Blaine	43
I.4. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET	44
I.5. Analyse Thermo Gravimétrique (ATG).....	44
I.6. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)	44
I.7. Analyses minéralogiques par diffraction de rayons X (DRX)	45
I.8. Perte au feu.....	45
I.9. Caractérisation chimique.....	45
I.9.1. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry).....	45
I.9.2. Microsonde	45
I.10. Granulomorphologie	46
I.10.1. Fonctionnement	46
I.10.2. Analyse des images	48
I.11. Colorimétrie avec spectrophotomètre	49
I.12. Mesure d'absorption de l'eau par les cendres- essais d'évaporométrie	50
II. Méthodes pour l'étude environnementale de cendres volantes Spreader Stoker (essais de lixiviation)	52
II.1. Fabrication des éprouvettes.....	52
II.2. Résistance en compression mono axiale.....	53
II.3. Caractérisation du comportement environnemental	53
II.4. Simulation du vieillissement à long terme.....	55
III. Essais sur pâtes et mortiers	56
III.1. Suivi de consommation de portlandite sur pâtes	56
III.2. Mesure de la consistance normalisée et du temps de prise sur pâte de ciment	56
III.3. Calorimétrie isotherme sur pâtes de ciments	57
III.4. Rhéologie de pâtes de ciment	58
III.4.1. Diamètre d'étalement au mini-cône.....	58
III.4.2. Mesure du temps d'écoulement au cône de Marsh.....	59

III.4.3. Mesure de paramètres rhéologiques.....	59
III.5. Mesure de la maniabilité LCL sur mortiers.....	60
III.6. Résistance mécanique en compression (Rc).....	61
IV. Etude sur bétons.....	62
IV.1. Essais à l'état frais.....	62
IV.1.1. Affaissement au cône d'Abrams.....	62
IV.1.2. Mesure de la teneur en air occlus et de la masse volumique.....	62
IV.2. Résistances en compression sur cubes de béton.....	62
IV.3. Carbonatation.....	63
IV.4. Porosité accessible à l'eau.....	64
IV.5. Perméabilité à l'air (Cembureau).....	64
IV.6. Porosité au mercure.....	65
IV.7. Migration des ions chlorures.....	66
IV.8. Attaque sulfatique externe selon un protocole issue des recherches de la FNTP [Messad (2009)].....	68

INTRODUCTION

Ce chapitre a pour objectif de présenter de manière synthétique l'ensemble du contexte expérimental qui a servi de support à cette thèse. Nous commencerons par décrire les méthodes de caractérisation physico-chimique des différents matériaux ayant servi durant la thèse, ensuite nous aborderons successivement les méthodes concernant l'étude environnementale (essais de lixiviation) des cendres volantes Spreader Stoker, puis les essais sur pâtes et mortiers et, enfin, les essais de durabilité effectués sur bétons.

I. Méthodes de caractérisation physico-chimique

I.1. La granulométrie laser

L'analyse granulométrique a pour objet d'étudier la répartition en taille des différentes particules d'un échantillon. En granulométrie laser, elle est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau incident par analyse de la tâche de diffraction du faisceau. Cette technique est particulièrement adaptée aux poudres fines.

L'appareil utilisé pour nos analyses est un CILAS, modèle 1090 LD. Les matériaux étudiés ont été caractérisés par voie humide sous eau en utilisant, pour l'exploitation des données, la théorie de Fraunhofer et/ou de Mie car cette dernière est plus adaptée et plus précise lorsque l'échantillon contenait des CVSS notamment [Cyr et al. (2001)].

I.2. Masse volumique réelle par la méthode hydrostatique

C'est une méthode qui repose sur des pesées du matériau pulvérulent dans l'air et dans un liquide non mouillant qui sera dans notre cas du garosolve, liquide dans lequel les matériaux ne réagissent pas et ne surnagent pas [Aitcin et al. (1967)]. Les matériaux sont préalablement broyés et tamisés à 80µm afin de limiter la porosité intra granulaire. Les résultats obtenus seront des moyennes effectuées sur trois échantillons.

I.3. Détermination de la surface spécifique par la méthode Blaine

La surface spécifique est le rapport de la surface de solide en contact avec le milieu extérieur à la masse. La méthode Blaine permet de calculer la surface spécifique d'une poudre selon la norme EN 196-6. Le principe consiste à mesurer le temps de passage d'une certaine quantité d'air à travers un lit de poudre d'une hauteur connue.

Ensuite la SSB est calculée à l'aide de la formule d 'Arcy-Kozeny:

$$S_{SB} = \frac{1}{K} \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{V}{V_0} \frac{P}{\eta} \frac{1}{\rho_s}$$

Avec :

K : constante de l'appareil que l'on caractérise à chaque essai grâce à une poudre étalon

ρ : masse volumique absolue caractéristique du matériau (g/cm^3)

p : Porosité telle que

M : masse du lit de poudre (g)

V_{app} : volume apparent du lit de poudre (cm^3)

T : temps de passage de l'air à travers le lit de poudre (secondes)

h : hauteur du lit de poudre (cm)

I.4. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

Le modèle de surface spécifique BET (BET du nom de ses inventeurs Brunauer, Emmett et Teller) est le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique des poudres. Le principe de cette méthode est fondé sur l'absorption de gaz par les matériaux étudiés. Une masse déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé par le vide. Dans notre cas l'ensemble de la cellule de mesure est plongée dans un bain d'azote afin de maintenir sa température constante. Des quantités connues d'azote sont alors successivement introduites dans la cellule qui contient l'échantillon préalablement dégazé pendant 3h à 90°C puis chauffé pendant 1h à 250°C . La pression résiduelle permet de calculer la surface spécifique qui est en relation directe avec la quantité d'azote adsorbée. Cette surface spécifique renseigne sur la finesse et la porosité ouverte du matériau. Les mesures ont été effectuées au CIRIMAT de l'université Paul Sabatier à l'aide d'un « Micromeritics FlowSorb II 2300 ».

I.5. Analyse Thermo Gravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Les échantillons sont préalablement broyés et tamisés à $80\mu\text{m}$. L'atmosphère utilisée a été l'Argon car le CO_2 peut induire une formation de calcite lors de montée en température durant les mesures sur des composés comme les cendres volantes. Lors de nos essais, le suivi de masse a été effectué pour une variation de température allant jusqu'à 1200°C avec un pas de 10°C par minute, et les échantillons ont été broyés jusqu'à $80\mu\text{m}$ au préalable. L'appareil utilisé est un STA 449 F3 Jupiter® –TG-DSC Simultanées.

I.6. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB est une méthode qui permet d'observer à très petite échelle (ordre du micron et moins) un échantillon au préalable métallisé et disposé dans une chambre sous vide.

Le microscope utilisé est un JEOL JSM- 6700 F. Le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) associé est un détecteur Rontec XFlash 3001. L'échantillon de matériau est disposé sur un porte échantillon avec un scotch de carbone et la métallisation de ce dernier se fait

avec du carbone suivant un programme automatique qui dure environ 10 minutes grâce à un JEOL JFC-2300 HR. Les essais ont été effectués au Centre de Micro caractérisation Raimond Castaing (anciennement TEMSCAN).

I.7. Analyses minéralogiques par diffraction de rayons X (DRX)

La DRX est une méthode permettant l'identification et la détermination des formes cristallines présentes dans l'échantillon.

Le générateur du diffractomètre a été utilisé à une tension de 35KV et un courant de 35mA. Le diffractomètre utilisé est un Siemens D5000 avec une anticathode de cobalt. Les conditions d'essais étaient : une acquisition type de 4° à 70° avec des pas de 0.04° chaque 2s. Les diagrammes effectués pour nos essais ont donc duré chacun 1h après que les échantillons aient été préalablement broyés au mortier d'agate et passés au tamis de 80µm.

I.8. Perte au feu

La perte au feu est la perte de masse qui résulte de l'échauffement d'un matériau. Dans notre cas, la température d'échauffement était de 1000°C durant 1 heure. La perte au feu est donc simplement la différence de masse de l'échantillon avant et après calcination exprimée en pourcentage, selon le protocole de la norme EN 196-2.

I.9. Caractérisation chimique

I.9.1. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)

Pour la caractérisation chimique par ICP-OES, tout d'abord une mise en solution des matériaux est réalisée par fusion à 1100°C avec un mélange de métaborate et tétraborate de lithium utilisé comme fondant. La perle ainsi obtenue est solubilisée avec de l'acide nitrique à 2% puis le volume de solution est ajusté à 250mL avec de l'eau ultra pure.

Le dosage des éléments est ensuite effectué par spectrométrie de masse à torche plasma couplé avec spectrométrie optique (ICP-OES). L'appareil utilisé est un Perkin-Elmer Optima 7000 DV.

I.9.2. Microsonde

Un faisceau d'électrons fortement accélérés irradie une faible surface (1 micron carré) de l'échantillon prélevé. Le rayonnement émergent est analysé dans un spectromètre afin d'identifier les différentes radiations caractéristiques qui le composent et de connaître ainsi les éléments présents dans le faible volume concerné (1 micron cube) ; il est ainsi possible de quantifier ces informations en comparant les intensités des rayons X caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon, à l'intensité des mêmes radiations émises par un témoin de référence.

L'équipement utilisé était un CAMECA SX 50 (Service d'Analyse par Microsonde Electronique, Laboratoire Matériaux et Transferts en Géologie, Observatoire Midi- Pyrénées à Toulouse) avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 10 nA.

I.10. Granulomorphologie

I.10.1. Fonctionnement

La granulométrie laser nous donne des indications sur la répartition de la taille des particules mais ces paramètres ne sont pas suffisants pour comprendre les comportements des poudres en suspension. Nous verrons par la suite que la forme des particules est aussi déterminante pour comprendre le comportement rhéologique ainsi que d'hydratation de ces poudres. Il existe des techniques de mesure de critères de morphologie par microscopie optique couplée à de l'analyse d'images.

Pour cela, nous avons utilisé un appareil développé par la société Malvern, le Morphologi G3S, qui permet de faire une acquisition automatisée des images de particules en 2D. Les images numérisées sont ensuite analysées par le logiciel Morphologi G3. Ainsi pour chaque particule identifiée, les paramètres morphologiques sont calculés et leurs distributions sont effectuées. Il peut être utilisé en voie sèche ou en voie humide, pour cette étude nous avons opté pour la voie sèche car mieux adaptée à nos poudres et plus simple d'utilisation.

L'appareil est constitué de plusieurs unités, comme présenté sur la Figure B1- 2, qui permettent d'optimiser les mesures et la répétabilité de l'essai.

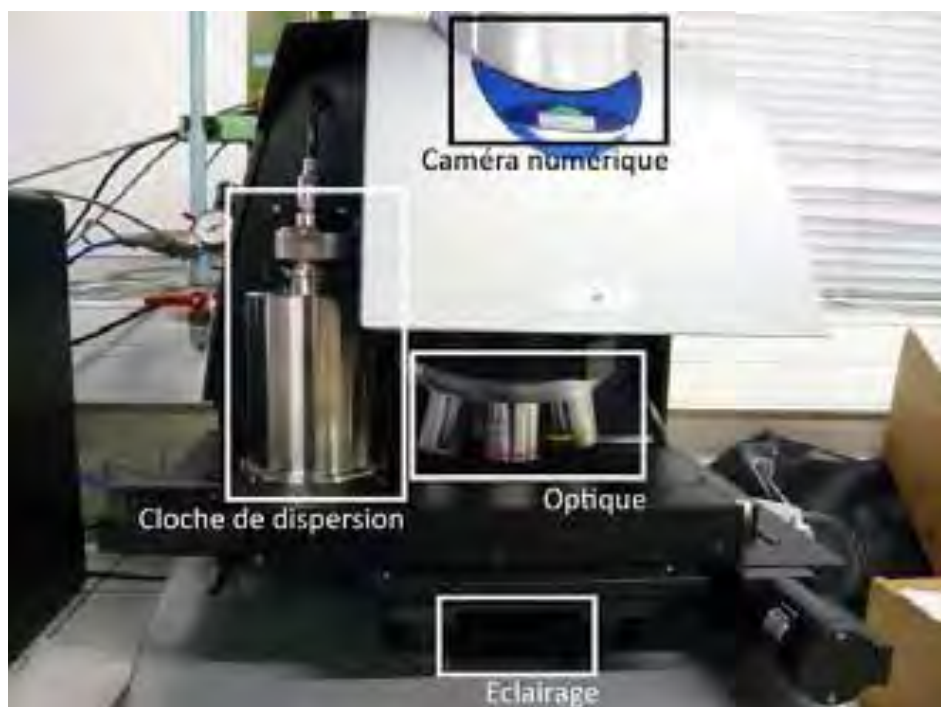


Figure B1- 1 : Analyseur de granulomorphologie avec ses différentes unités

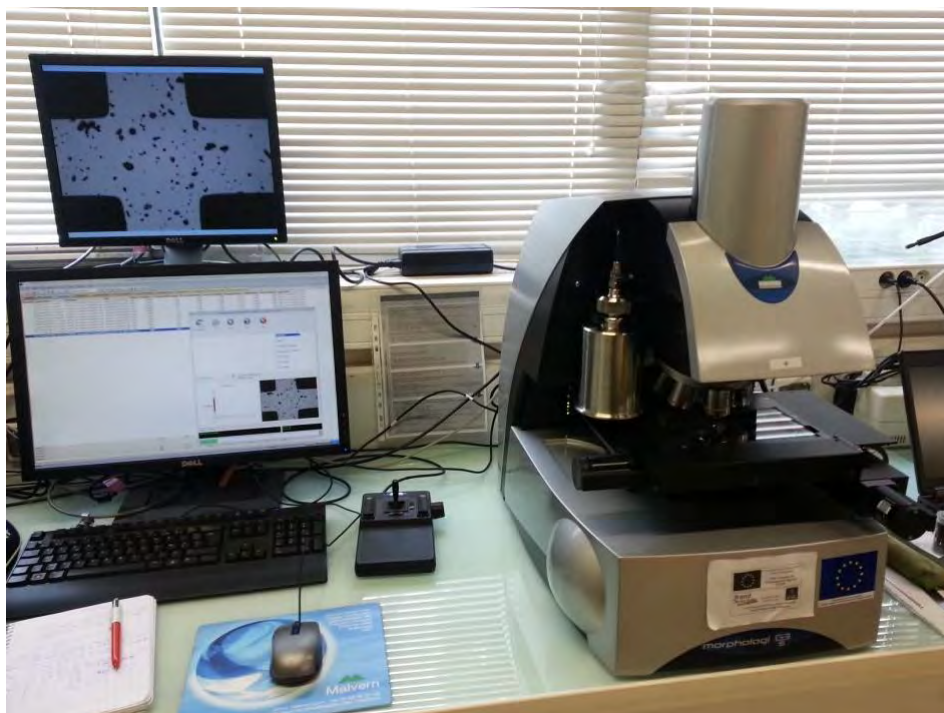


Figure B1- 2 : Analyseur de granulomorphologie couplé au logiciel d'analyse Morphologi G3

Tout d'abord, la première étape de cette analyse est la dispersion homogène de l'échantillon de poudre sur un support en verre. Pour cela l'échantillon est placé dans une capsule entre deux feuilles d'aluminium qui sous pression éclate et libère, à l'intérieur de la cloche de dispersion (Figure B1- 1), les particules qui se déposent par gravité et de manière homogène sur la plaque. Pour améliorer la dispersion on peut faire varier la pression et la quantité de poudre utilisée. Une fois la poudre dispersée, on définit une procédure de mesure en termes de grossissement en fonction de la taille des particules à analyser. En effet, chaque optique de l'appareillage permet de travailler de manière optimale pour une plage de taille de particule donnée : un fort grossissement (50x) permettra de détecter des particules de faible taille mais sera gêné pour la mise au point sur les particules de grande taille du fait de la faible profondeur de champs ; un grossissement faible (5x) permettra d'avoir une vision d'ensemble de l'échantillon mais ne permettra pas de détecter les particules fines à cause d'une résolution trop faible.


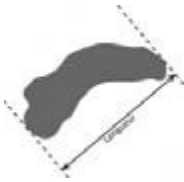
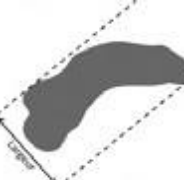



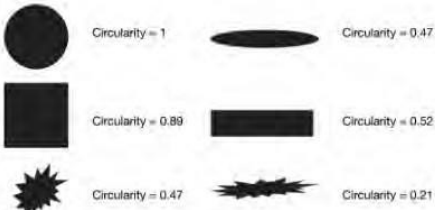
Pour l'analyse des facteurs morphologiques, le logiciel d'analyse d'image (« Morphologi G3 ») nécessite un nombre de pixel minimum pour pouvoir calculer les paramètres morphologiques. Dans notre cas, la difficulté vient de la dispersion de la granulométrie entre des particules très fines inférieures au micron et des particules de plusieurs dizaines de microns. Nous avons donc choisi de travailler avec un grossissement intermédiaire de 20x.

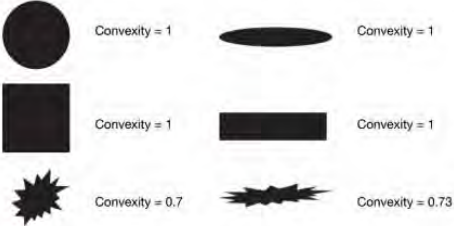
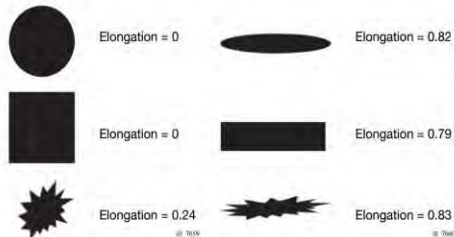
Les particules dispersées sur une plaque en verre sont rétro éclairées pour permettre le visionnage des particules. Dans la procédure de mesure, les images sont enregistrées au moyen d'une caméra numérique haute résolution. Ensuite chaque prise de vue est analysée afin d'identifier et de séparer chaque particule. Entre deux prises de vue, un chevauchement de 40% permet de reconstituer les particules tronquées. Nous avons pour chaque essai décidé de travailler sur une masse donnée (de l'ordre de 3mg), ce qui est un bon compromis entre représentativité et durée de mesure.

I.10.2. Analyse des images

Chaque particule photographiée est caractérisée par une série de paramètres morphologiques. Les différents paramètres sont présentés dans le Tableau B1- 1.

Tableau B1- 1 : Définition et illustration des paramètres d'analyse granulo-morphologiques

Paramètre	Schéma	Description
Diamètre équivalent (μm)		Diamètre du cercle ayant la même aire que la particule
Longueur (μm)		Longueur de la particule en fonction de l'axe principal
Largeur (μm)		Largeur de la particule en fonction de l'axe secondaire
Périmètre (μm)		Périmètre réel de la particule
Aire (μm^2)		Aire réelle de la particule
Volume équivalent (μm^3)		Volume de la sphère calculé à partir du diamètre équivalent
Circularité [/]		Périmètre du cercle équivalent divisé par le périmètre réel. La circularité représente la ressemblance de la particule à un cercle parfait.

Convexité [/]		Rapport de l'aire de la particule divisée par l'aire d'une surface délimitée par un ruban imaginaire entourant la particule. Cette mesure permet de qualifier l'aspect de surface (régularité) de la particule. Une particule convexe a un ratio proche de 1 alors qu'une particule concave a un ratio proche de 0
Elongation [/]		<p>Elongation $\Leftrightarrow 1 - (\text{largeur}/\text{longueur})$</p> <p>Donne une idée de l'allongement de la particule sans prendre en compte les irrégularités de surface de la particule.</p>

I.11. Colorimétrie avec spectrophotomètre

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer quantitativement les propriétés de réflexion ou de transmission d'un matériau en fonction de la longueur d'onde. La couleur de la matière peut être caractérisée en termes de valeurs quantitatives dans un système donné, par exemple l'espace couleur « L, a, b » (cf. Annexes B1)

Plusieurs types d'appareils peuvent être trouvés sur le marché. Pour le présent travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre portable fabriqué par Konica Minolta (Figure B1- 3).



Figure B1- 3 : Spectrophotomètre portable “Konica Minolta CM-2500d”

Les essais ont été réalisés chez LRVision (<http://www.lrvision.eu/>) avec l'aide de Mr Erick Ringot, professeur à l'Université de Toulouse. La procédure de mesure est résumée sur la Figure B1- 4. Les données en « Lab » recueillies ont ensuite été traitées avec le logiciel Microsoft Excel pour avoir l'équivalence dans le système couleur « RGB ».



Figure B1- 4 : Protocole de mesure de colorimétrie sur poudres

I.12. Mesure d'absorption de l'eau par les cendres- essais d'évaporométrie

Nous avons mesuré l'absorption d'eau des cendres volantes au moyen d'un essai d'évaporométrie développé par [Mechling et al. (2003)]. La technique proposée consiste à suivre la variation de perte de masse d'un mince tapis granulaire imprégné d'eau, à savoir dans notre cas un mélange cendres volantes + eau, soumis à une température de 40°C. Ce mélange est déposé dans un bac positionné horizontalement dans l'enceinte d'une étuve maintenue à la température modérée de 40°C±2°C. Le principe de l'essai repose sur le fait que l'eau externe aux grains ne s'évapore pas à la même vitesse que l'eau interne. En effet, le séchage par convection d'un corps poreux comporte, après une phase transitoire où le système se met en température, une phase à vitesse de séchage constante correspondant à l'eau externe, suivie d'une phase à vitesse décroissante correspondant à l'eau interne. Le changement de régime entre l'évaporation de l'eau externe et de l'eau interne aux grains permet de déterminer la teneur en eau critique correspondant à la quantité d'eau absorbée recherchée.

La Figure B1- 5 décrit de manière schématique les trois phases présentées précédemment en termes d'évolution de la variation de teneur en eau e , et d'évolution de la variation du gradient d'évaporation de/dt au cours du temps

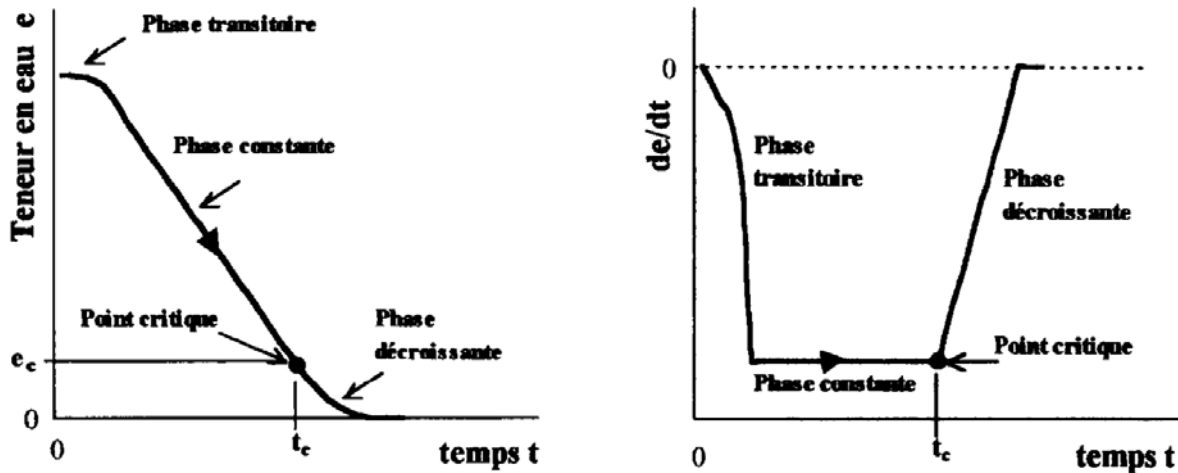


Figure B1- 5 : Courbes de séchage d'un matériau poreux : variation de la teneur en eau e (a) et du gradient d'évaporation de/dt (b), en fonction du temps t [Mechling et al. (2003)]

Cette décomposition suppose que toute l'eau présente entre les grains (eau externe) se diffuse vers la surface du tapis granulaire et s'évapore durant la phase à vitesse de séchage constante. L'eau interne s'évapore plus lentement pendant la phase à vitesse de séchage décroissante. La transition de l'une à l'autre passe par un point critique de séchage qui correspond à l'eau absorbée par les cendres volantes. Ce point de transition entre les 2 dernières phases est facilement repérable en traçant le gradient d'évaporation en fonction du temps : le temps critique (t_c) est déterminé par le changement de pente entre la phase constante et la phase décroissante. Le temps critique détecté est ensuite reporté dans la courbe représentant la teneur en eau en fonction du temps pour déterminer la teneur en eau absorbée par la fine, les cendres volantes dans notre cas.

II. Méthodes pour l'étude environnementale de cendres volantes Spreader Stoker (essais de lixiviation)

L'étude environnementale a été faite principalement par des essais de lixiviation. En amont de ces essais, des éprouvettes ont donc été confectionnées puis testées en résistance mécanique tout en essayant de limiter les quantités de matériaux utilisés car ces derniers n'étaient disponibles qu'en petite quantité au démarrage du projet. Cette partie décrit donc les méthodes de fabrication, d'essai de résistance et d'essais de lixiviation pour l'étude environnementale.

II.1. Fabrication des éprouvettes

Le malaxage a été effectué à l'aide d'un malaxeur normalisé (NF EN 196-1) de la marque CONTROLAB (Figure B1- 6) pendant une durée de 4 minutes : 1 minute en vitesse normale, 1 minute en vitesse rapide puis 1 minute de pause et 1 dernière minute en vitesse rapide.

Des éprouvettes de forme et de taille différente ont été coulées en fonction des essais prévus :

- cubes de 2*2*2 cm pour les résistances en compression (Figure B1- 7) pour des raisons d'économie de matériaux qui sont issus de l'île de la Réunion (l'étude environnementale a été faite en amont de l'étude de fabrication des ciments, avec une quantité limitée de matériaux). Ces dimensions conviennent pour des essais de résistance en compression dans un but comparatif, sous réserve d'avoir au moins 6 échantillons pour réduire les intervalles de confiance des résultats obtenus.
- éprouvettes prismatiques de dimensions standard 4*4*16 cm pour la lixiviation car des dimensions de 2*2*2cm sont trop faibles



Figure B1- 6: Malaxeur normalisé CONTROLAB



Figure B1- 7: Moule mortiers modulable en 2*2*2cm ou 4*4*16cm

Les différents éléments du moule sont démontables afin de passer de 4*4*16 cm à 2*2*2 cm selon le besoin.

Le démoulage est effectué 24 heures après le coulage pour les 4*4*16 cm et à 48h pour les cubes 2*2*2 cm car à 24h ces derniers pourraient être trop fragiles et donc être endommagés lors du démoulage.

La conservation des éprouvettes après le démoulage a été faite de 2 manières :

- Conservation endogène : les éprouvettes sont conservées dans des sacs étanches, ce qui empêche tout échange de matière avec le milieu environnant ;
- Conservation en conditions de vieillissement accéléré: les éprouvettes sont conservées sous enceinte avec une atmosphère enrichie à 50% de CO₂ et une humidité relative à 60% de façon à simuler un vieillissement de façon fortement accélérée (cf. partie II.4).

II.2. Résistance en compression mono axiale

Les essais de résistance en compression des mélanges fabriqués ont été faits sur des éprouvettes 2*2*2 cm, ce qui a nécessité d'utiliser une presse munie de capteurs interchangeables ayant des forces maximales respectives de 10 et de 50 kN (Figure B1- 8). Aux différentes échéances, entre 8 et 10 éprouvettes sont cassées.

On obtient la résistance à la compression R_c (en MPa) au moyen de la formule : $R_c = F_c / S$

Avec F_c , charge maximale à la rupture (en Newtons) et S , surface où la pression est exercée (pour nos essais $S= 400 \text{ mm}^2$).

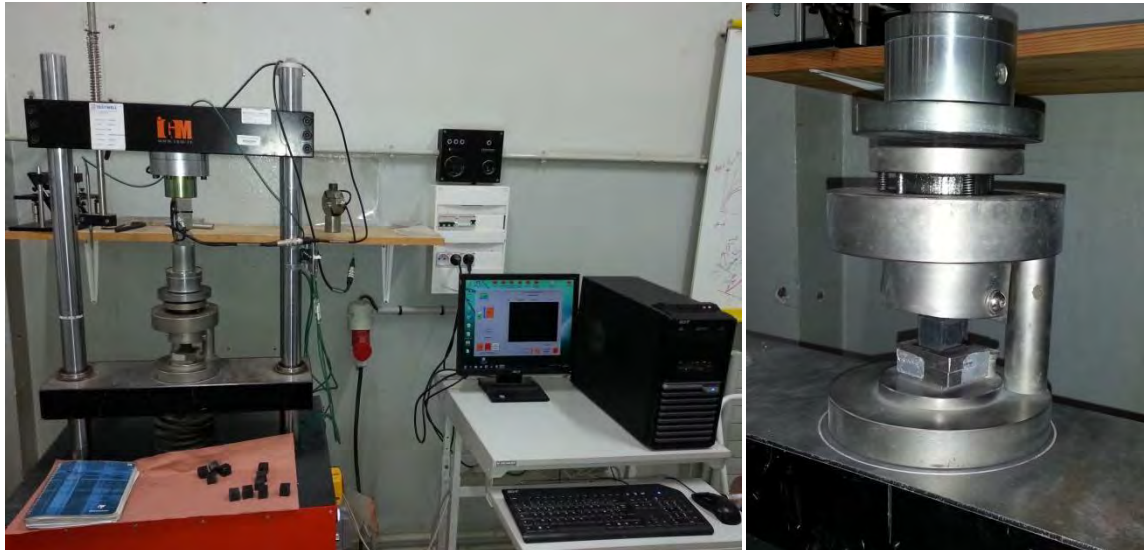


Figure B1- 8: Presse pour éprouvettes 2*2*2 cm munie de capteurs de 10 ou 50kN

II.3. Caractérisation du comportement environnemental

La caractérisation du comportement environnemental a été effectuée à l'aide d'essais de lixiviation, qui consistent à mettre en contact le matériau à étudier dans une solution, sous agitation pendant un temps donné. Ces tests ont été réalisés au laboratoire en suivant les protocoles des normes NF XP 31-211 et NF EN 12457-2. Ces deux protocoles ont été choisis car

ils permettent d'appréhender le comportement des matériaux dans deux scénarios différents. En effet, dans la norme NF XP 31-211, la lixiviation se fait sur des monolithes, ce qui pourrait simuler l'état du matériau pendant sa « vie active », compte tenu du scénario de valorisation envisagée (stabilisation sous forme de blocs mis en carrières, cf. Chapitre C1). Dans la norme EN 12457-2, la lixiviation se fait sur matériau broyé. Ce test permettrait alors d'étudier le comportement en fin de vie de l'ouvrage, après démolition et éventuellement mise en décharge.

Les paramètres d'essai sont les suivants :

- la solution de lixiviation est de l'eau ultrapure (pH neutre)
- la forme des matériaux diffère en fonction de l'essai : état monolithe pour l'essai NF X 31-211 et état granulaire pour l'EN 12457-2 ;
 - **monolithes** (Figure B1- 9) : la lixiviation est effectuée sur des morceaux prismatiques de pâte de dimensions 4*4*16cm sciés à sec par la suite pour se rapprocher des dimensions requises par la norme NF X31-211 (environ 4*4*4,3 cm dans notre cas);
 - **granulaire** (Figure B1- 10 et Figure B1- 11) : la lixiviation est effectuée sur des monolithes broyés dont les grains ont des tailles inférieures à 4mm (à refus nul), comme le stipule la norme EN-12457-2. Le rapport massique liquide (L) sur solide (S) est de 10 ($L/S = 10 \text{ L/kg}$) ;
- le temps de contact est de 24 heures (bâchée unique) avec agitation.

Dans le montage pour échantillons monolithes (Figure B1- 9), les morceaux d'éprouvettes ont été suspendus par du fil de pêche puis le récipient refermé avec du papier parafilm pendant toute la durée de l'essai. Pour chaque formulation, 3 échantillons ont été soumis aux essais de lixiviation.

Au terme de cette mise en contact, la phase liquide est séparée des solides résiduels par une filtration, à l'aide d'une membrane filtrante dont le diamètre moyen de pores est de $0,45 \mu\text{m}$. L'analyse de la phase liquide est alors effectuée par ICP-MS et les concentrations des éléments suivants sont mesurées : Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb (paramètres dont les seuils sont réglementés par l'arrêté ministériel du 28/10/2010 [A.M. (2010)], ainsi que Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca (paramètres qui nous permettront de mieux comprendre le relargage de nos matrices).

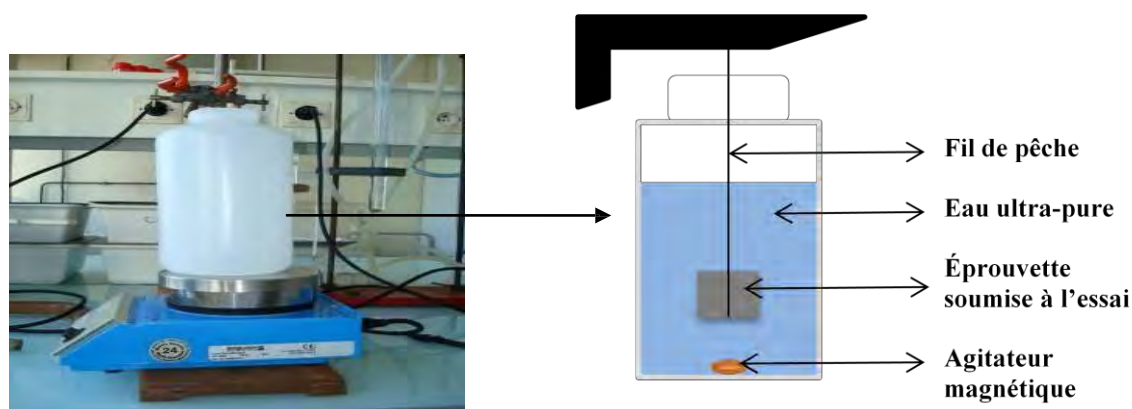


Figure B1- 9 : Montage pour la lixiviation des échantillons monolithes (NF X31-211)

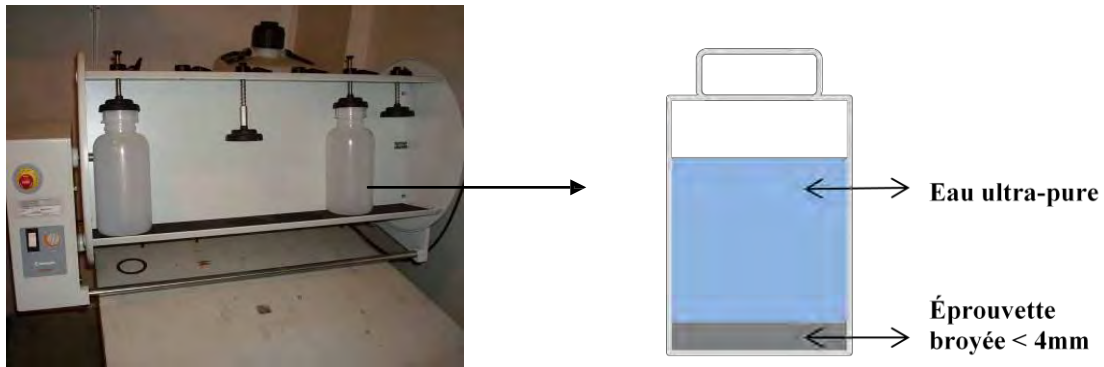


Figure B1- 10 : Montage pour la lixiviation des mélanges broyés (NF EN 12457-2).



Figure B1- 11: illustration d'un essai de lixiviation

II.4. Simulation du vieillissement à long terme

D'après la littérature nous savons que le relargage en lixiviation de plusieurs éléments chimiques, notamment les métaux lourds, varie fortement en fonction du pH. La carbonatation de notre cendre stabilisée dans le temps va donc avoir un impact non négligeable sur les éléments lixiviés. L'essai de carbonatation accélérée est donc utilisé pour apprécier rapidement le comportement des déchets stabilisés face à ce type de sollicitation physico-chimique. Il consiste à placer des éprouvettes fabriquées dans une atmosphère enrichie en CO_2 (50%) et à une humidité optimale (60% H.R.), l'idée étant de carbonater au maximum les éprouvettes durant le temps de conservation. La carbonatation totale n'a pas été vérifiée car il aurait fallu dégrader et contaminer le peu d'éprouvettes disponibles pour les essais de lixiviation.

Les essais de lixiviation aux états monolithe et granulaire ont été réalisés sur des éprouvettes ayant été conservées en condition endogène pendant 45 jours, suivi d'une immersion dans l'atmosphère en CO_2 pendant 45 autres jours. En sortie d'enceinte les éprouvettes étaient totalement carbonatées avant d'être broyées pour les essais de lixiviation.

III. Essais sur pâtes et mortiers

III.1. Suivi de consommation de portlandite sur pâtes

L'étude sur les pâtes de chaux éteinte a pour objectifs d'étudier la réactivité des cendres volantes et l'effet de son incorporation dans les mortiers et les bétons sur l'hydratation et la structuration des pâtes. Elle a consisté à détecter la consommation de portlandite grâce à l'analyse thermo gravimétrique et à l'analyse thermo différentielle puis la formation de produits d'hydratation naissants au niveau des pâtes grâce à la DRX et ce, à différentes échéances : 8 jours, 28 jours et 90 jours.

Les mélanges contenaient 4 portions de cendre, 3 portions d'eau et 1 de portlandite, pour tous les mélanges étudiés. On a donc choisi de faire des éprouvettes contenant 40g de cendres, 30g d'eau et 10g de chaux, ce qui a permis d'obtenir une texture très légèrement fluide.

La cendre, la chaux et l'eau ont été mélangées de façon à avoir une pâte la plus homogène possible. Elle est ensuite répartie dans de petites éprouvettes en plastique fermées avec un couvercle hermétique et du papier cellophane de façon à éviter une éventuelle carbonatation de la chaux. La conservation s'est ensuite faite dans une salle humide climatisée à 20°C jusqu'au moment des essais.

Aux échéances, l'échantillon a été trempé dans de l'azote liquide pendant 2 minutes afin de stopper les réactions, puis lyophilisé (processus de déshydratation) durant 24h, enfin il a été broyé au mortier d'agate et tamisé à 80µm (à refus nul) avant de passer aux analyses thermogravimétriques et à la DRX.

III.2. Mesure de la consistance normalisée et du temps de prise sur pâte de ciment

- **Consistance normalisée**

La consistance est évaluée ici en mesurant l'enfoncement dans la pâte d'une tige cylindrique sous l'effet d'une charge constante (Figure B1- 12). L'enfoncement est d'autant plus important que la consistance est plus fluide. L'essai de consistance a été effectué avec l'appareil de Vicat, conformément à la norme EN 196-3.

- **Temps de prise sur pâte de ciment**

Le principe de cet essai consiste à mesurer l'enfoncement d'une aiguille de 1,13mm de diamètre, fixée à la partie mobile de l'appareil de Vicat dont la masse totale est de 300g, dans une pâte de ciment maintenue dans un moule tronconique. Lorsque l'aiguille s'arrête à une distance $d = 4\text{mm}$ (+ ou - 1mm) de la plaque de base plane, on dit qu'il y a *début de prise* ; et lorsque l'aiguille avec l'accessoire annulaire ne s'enfonce plus que de 0.5mm par rapport au sommet du moule tronconique, on a atteint le temps de *fin de prise*.

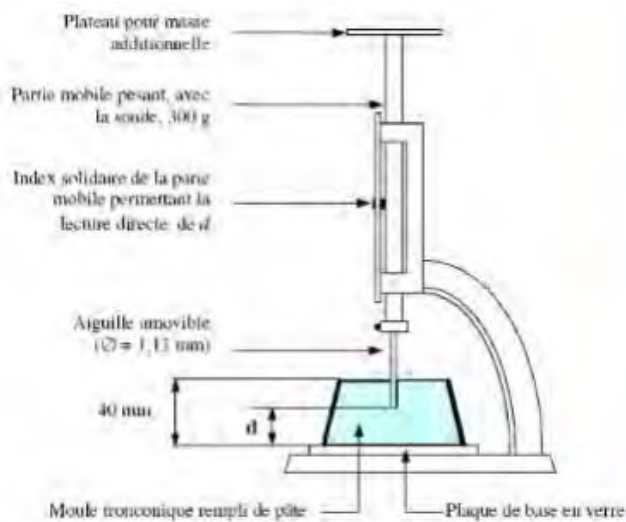


Figure B1- 12 Illustration du temps de prise selon la norme EN 196-3 (sur la photo : à gauche dispositif avec embout pour consistance normalisée et avec embout pour temps de prise à droite)

III.3. Calorimétrie isotherme sur pâtes de ciments

L'essai a pour but la mesure continue de la chaleur d'hydratation des ciments au cours des premiers jours. Elle est utilisée pour déterminer les cinétiques de réaction des pâtes de ciments purs ou composés pour une température fixée. Elle permet également de déterminer la chaleur dégagée au cours de la réaction d'hydratation, exprimé en $J.g^{-1}$ de liant.

Lors de l'essai de calorimétrie isotherme, la température extérieure est maintenue constante et peut être définie par l'opérateur. Le contrôle de la température permet d'avoir par la suite une excellente répétabilité. Les chaleurs dégagées sont présentées sous forme de chaleur cumulée.

Les mesures ont été réalisées à 20°C à l'aide du calorimètre TAM Air de la société TA Instrument (cf. Figure B1- 13). Tout d'abord, 5g de pâte sont introduits dans une ampoule en verre scellée par la suite à l'aide d'une capsule métallique adaptée à cet effet. L'ensemble est alors placé dans le calorimètre. Les flux de chaleur de l'ensemble des échantillons ont été mesurés pendant 7 jours.

Du fait que les pâtes de ciments sont mélangées à l'extérieur de l'appareil, le premier pic de dissolution ne peut être mesuré ; seule l'évolution du flux de chaleur des réactions d'hydratation ultérieures peut être mesurée.



Figure B1- 13 : Appareil de mesure pour la calorimétrie isotherme avec 8 voies de mesures contenant une cellule pour la référence et une cellule pour l'échantillon de pâte

III.4. Rhéologie de pâtes de ciment

III.4.1. Diamètre d'étalement au mini-cône

Cet essai consiste à mesurer le diamètre d'étalement d'un coulis sur une plaque horizontale, en fonction de la variation de différents paramètres tels que la quantité d'eau ou la composition du coulis. On trouve généralement une certaine corrélation de l'essai avec le seuil de cisaillement ou encore avec la viscosité apparente à faible gradient de vitesse [Cyr (1999)].

Après la fin du malaxage, le coulis est introduit immédiatement dans le mini-cône (Figure B1-14). Quelques secondes plus tard, le cône est levé puis, après stabilisation, la mesure de l'étalement (moyenne de deux mesures perpendiculaires) est effectuée. Les principaux avantages de cet essai sont la facilité de mise en œuvre et la faible quantité de matériau nécessaire (le volume du cône est inférieur à 40 ml).



Figure B1- 14 : Illustration d'un essai d'étalement au mini-cône

III.4.2. Mesure du temps d'écoulement au cône de Marsh

Le cône de Marsh est utilisé afin de caractériser la fluidité des coulis [NF P 18 358]. Il est constitué d'un tronc de cône muni à sa partie inférieure d'un ajutage cylindrique amovible (Figure B1- 15). L'essai consiste à mesurer le temps d'écoulement d'un volume donné de coulis à travers l'ajutage. Plus ce temps est court, plus le coulis est fluide. Le diamètre de l'ajutage peut être choisi en fonction des caractéristiques rhéologiques du coulis pour obtenir un temps d'écoulement convenable. Dans notre étude, un diamètre de 8mm a été choisi.

Après avoir rempli le cône préalablement obturé, le temps d'écoulement est mesuré entre le moment d'ouverture de la buse et le remplissage du récipient (Figure B1- 15).

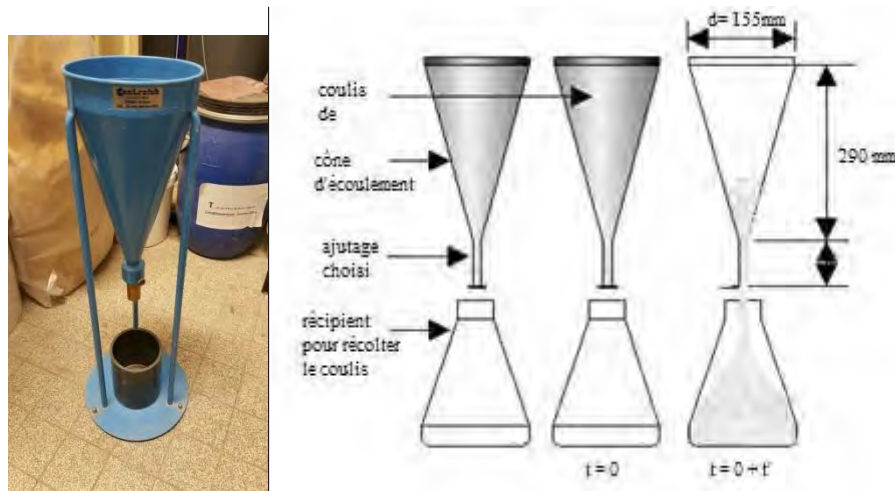


Figure B1- 15 : Mesure d'écoulement au cône de Marsh

III.4.3. Mesure de paramètres rhéologiques

Les paramètres rhéologiques des coulis (seuil de cisaillement, viscosité et courbe d'écoulement) ont été mesurés à l'aide d'un rhéomètre de type Couette à cylindres coaxiaux de marque RheolabQC, accompagné d'une cellule réfrigérante pour réguler l'essai à une température définie durant les essais.

Le principe de fonctionnement de ce rhéomètre est de cisailier un échantillon de coulis entre deux cylindres coaxiaux de rayons $R_1=42$ mm et $R_2=39$ mm et de hauteur $H=60$ mm. Le cylindre intérieur (rotor) est en mouvement de rotation pendant que le cylindre extérieur (stator) demeure fixe. Les deux cylindres ont une surface sablée pour éviter les glissements sur la paroi. La cellule de mesure a maintenu l'essai à 20°C par un cryothermostat.

La procédure de mesure consiste à appliquer successivement les trois étapes suivantes (Figure B1- 16):

- Un essai en contrainte imposée, avec une montée de 0 jusqu'à 100 Pa afin d'obtenir la valeur du seuil de cisaillement. Il correspond à la valeur maximale de la contrainte pour laquelle le gradient de vitesse est encore égal à zéro ;
- Un temps de repos de 30 secondes ;

- un essai en gradient imposé en appliquant tout d'abord une phase de fort cisaillement avec un gradient de vitesse de 120 s^{-1} , maintenu pendant 120 secondes afin d'effacer l'histoire de cisaillement précédent et détruire la structure de la pâte, et ensuite une phase par paliers décroissants de vitesse de rotation avec une durée de 30 secondes par palier. Cela permet d'obtenir les courbes d'écoulement et de viscosité apparente. La viscosité apparente correspond, pour chaque valeur de contrainte de cisaillement, au rapport de la contrainte de cisaillement (Pa) divisée par le gradient de vitesse (s^{-1}).

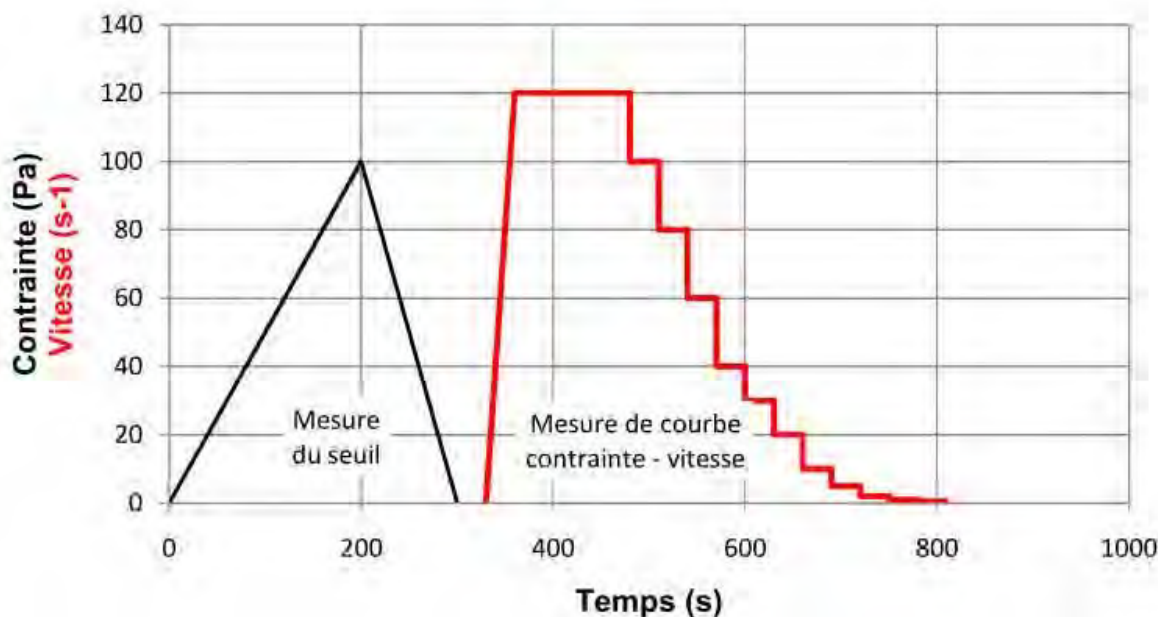


Figure B1- 16 : Illustration du protocole utilisé pour les mesures de paramètres rhéologiques

III.5. Mesure de la maniabilité LCL sur mortiers

Cet essai consiste à mesurer le temps d'écoulement d'un mortier frais soumis à des vibrations. La maniabilité des mortiers est mesurée au maniabilimètre à mortier LCL (cf. Figure B1- 17) selon la norme NF P 15-437.

Pour cet essai, une caisse métallique parallélépipédique, à l'extrémité de laquelle est fixé un vibreur, est séparée en deux compartiments par une trappe mobile. Le mortier normalisé est versé dans le compartiment le plus éloigné du vibreur. L'enlèvement de la trappe met automatiquement en route le vibreur. Le mortier s'écoule sous l'effet de la vibration, et le temps nécessaire pour que le mortier atteigne un repère tracé sur la paroi, côté vibreur, est considéré comme l'indication de la maniabilité. Apprécié pour ses avantages, le maniabilimètre LCL est souvent utilisé dans les laboratoires en France. Cependant, pour les mortiers trop fluides ou trop secs, les temps d'écoulement ne sont pas très significatifs.

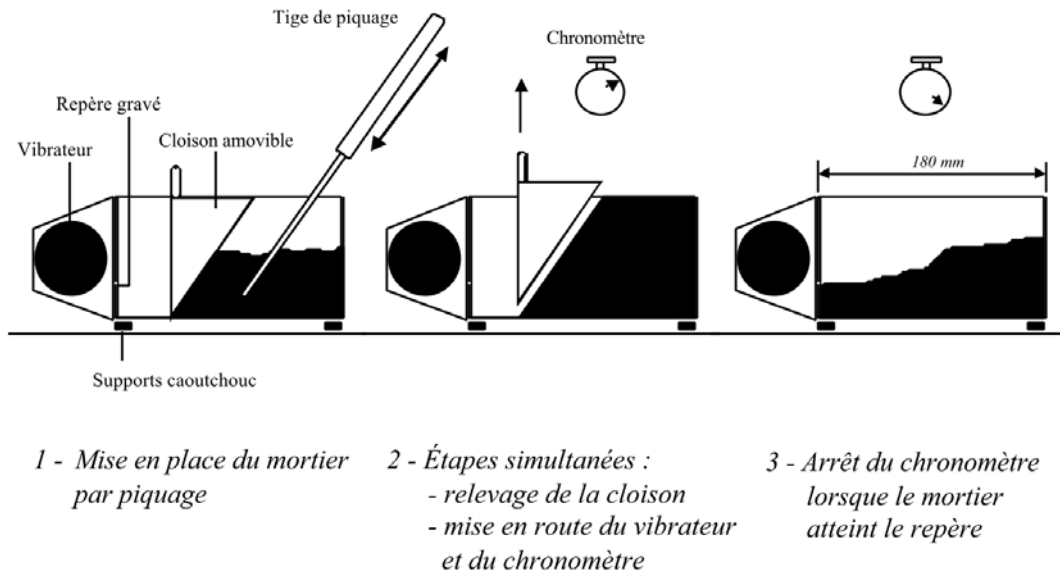


Figure B1- 17: Essai au maniabilimètre LCL, schéma tiré de [Cyr (1999)].

III.6. Résistance mécanique en compression (R_c)

Les éprouvettes de mortier 4*4*16 cm sont testées en compression selon la norme NF EN 196-1 à des échéances définies selon les objectifs d'étude. Chaque éprouvette est d'abord scindée en 2 par le banc de flexion (à droite sur la Figure B1- 18), puis les 2 morceaux obtenus passent sur le banc de compressions (à gauche sur la Figure B1- 18) donnant 2 résultats de résistance en compression.

Les essais de R_c ont été effectués à l'aide d'une presse à mortier « 3R », d'une capacité maximum de 237 kN pilotée en force.



Figure B1- 18 : Presse à mortier automatisée pour les essais de résistance en compression

IV. Etude sur bétons

IV.1. Essais à l'état frais

IV.1.1. Affaissement au cône d'Abrams

La consistance du béton à l'état frais a été mesurée avec l'essai d'affaissement au cône d'Abrams (Figure B1- 19) selon la norme NF EN 12350-2. La manipulation consiste à remplir le cône, posé et fixé, en 3 couches piquées chacune de 25 coups à l'aide d'une tige lisse de 16mm. Ensuite le cône est arasé puis soulevé selon le protocole décrit dans la norme. Ainsi l'affaissement est la distance entre le sommet du cône et le haut du béton affaissé.

IV.1.2. Mesure de la teneur en air occlus et de la masse volumique

La mesure de la masse volumique s'effectue selon la norme NF EN 12350-6. Le récipient de l'aéromètre (Figure B1- 20) dont on connaît le volume (8L) est d'abord pesé à vide puis rempli et vibré en 3 fois. Une dernière pesée nous permet avec le volume connu d'en déduire la masse volumique du béton frais.

La mesure de l'air contenu dans le béton frais s'effectue à l'aide du même aéromètre selon la norme NF EN 12350-7. Pour cela, on égalise un volume d'air connu à une pression connue dans le contenant de l'aéromètre et une mesure directe nous donne le pourcentage d'air contenu dans le béton frais.



Figure B1- 19 : Cône d'Abrams



Figure B1- 20 : Aéromètre

IV.2. Résistances en compression sur cubes de béton

Dans cette étude les essais de résistance en compression ont été effectués à 1, 3 et 10 mois sur les éprouvettes cubiques d'arrête 10 cm avec une presse de capacité maximale de 300 tonnes pilotée en force selon la norme [NF EN 12390-3, 2012]. Chaque résultat correspond à la moyenne de 3 mesures pour chaque formulation et chaque échéance.

IV.3. Carbonatation

La carbonatation est une réaction de combinaison avec le dioxyde de carbone. Ce sont les bases qui sont carbonatées, éventuellement à l'air, celui-ci contenant un peu de ce gaz (environ 0,04% de CO₂ dans notre atmosphère).

La Portlandite Ca(OH)₂ se carbonate par absorption du dioxyde de carbone de l'air. Il se forme du carbonate de calcium CaCO₃. Cette réaction n'est possible qu'en présence d'eau.

Cette réaction se représente par $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Le ciment est constitué en grande partie avec de l'oxyde de calcium CaO, qui, une fois gâché, se transforme en hydroxyde de calcium. Cette espèce chimique confère au ciment un pH élevé (environ 12,5). La carbonatation du ciment est une réaction lente entre le dioxyde de carbone atmosphérique qui est un acide et le ciment qui est constitué principalement d'une base. La migration du CO₂ dans une matrice cimentaire s'effectue en phase gazeuse lorsqu'elle n'est pas complètement saturée et en phase liquide sous forme d'ions carbonate lorsqu'elle est saturée en eau. Plusieurs minéraux constitutifs des matrices cimentaires sont susceptibles de réagir avec les ions carbonates : principalement la portlandite (Ca(OH)₂), mais également les silicates de calcium hydratés (C-S-H), les aluminates et les sulfoaluminates de calcium hydratés.

Pour nos essais le mode opératoire utilisé a été celui de l'AFPC-APREM de 1998 [AFPC (1998)], les éprouvettes ont été placées dans une enceinte de carbonatation contenant 4% de CO₂ car c'est la valeur qui s'approche d'un projet de norme européenne en cours (pas encore de référence), puis l'épaisseur de zone carbonatée a été mise en évidence à l'aide de la phénolphthaléine et mesurée sur des morceaux obtenus par fendage aux échéances de 7, 14, 28 et 90 jours.



Figure B1- 21 : Mise en évidence de la carbonatation d'éprouvettes après pulvérisation à la phénolphthaléine (zone colorée non carbonatée)

IV.4. Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau ou la porosité ouverte, correspond au rapport du volume total des pores ouverts dans un corps poreux à son volume apparent. La mesure de porosité accessible à l'eau s'appuie sur la norme NF P18-459, qui consiste à déterminer par pesée la masse d'un corps d'épreuve sec, sa masse lorsqu'il est saturé en eau et son volume apparent par pesée hydrostatique. Les éprouvettes conservées dans l'eau à 20°C sont mises à saturation sous vide avec de l'eau. Par la suite, m_{air} est déterminée par simple pesée et m_{eau} est mesurée par pesée hydrostatique. Les éprouvettes sont ensuite placées dans l'étuve à 105 °C jusqu'à masse constante des éprouvettes m_{sec} . La porosité accessible à l'eau est donnée par l'équation suivante :

avec :

- (%) : porosité accessible à l'eau
- (kg) : masse dans l'air de l'éprouvette saturée
- (kg) : masse dans l'air de l'éprouvette séchée à 105 °C
- (kg) : masse dans l'eau de l'éprouvette saturée

Les essais sont réalisés sur au moins 3 éprouvettes cylindriques de diamètre 11 cm et de hauteur 5 cm. Les pesées sont réalisées à l'aide d'une balance précise à 0,01g près.

IV.5. Perméabilité à l'air (Cembureau)

La connaissance de la perméabilité à l'air d'un matériau renseigne sur l'aptitude de ce dernier à laisser pénétrer les agents agressifs gazeux et renseigne donc sur sa durabilité.

L'essai de perméabilité apparente consiste à appliquer un gradient de pression constant à un échantillon de béton et à mesurer le flux de gaz traversant l'échantillon en régime permanent. Il est alors possible de calculer la perméabilité apparente, qui dépend de la surpression appliquée. Les corps d'épreuves sont des cylindres de 11cm de diamètre et 5cm de hauteur (obtenus par sciage d'éprouvettes cylindriques $\phi 11 \times h 22$ cm). Les tests sont effectués après 28 et 90 jours de cure en salle humide (20°C et 100% d'humidité). La mesure de perméabilité dépend du degré de saturation du matériau, c'est pourquoi nous avons choisi de procéder à nos essais sur des éprouvettes séchées à 105°C jusqu'à obtention d'une masse constante. Le résultat donné est la moyenne sur 3 éprouvettes différentes. Les essais ont été effectués sur un perméamètre de type Cembureau avec des pressions d'essais de 1, 2, 3 et 4 Bars.

Pour chaque pression, la perméabilité apparente (m^2) est calculée avec la formule :

$$k_a = \frac{2\mu Q_s P_s L}{A[P_e^2 - P_s^2]}$$

avec k_a : perméabilité apparente ; P_e : variation de pression ; Q_s : débit de sortie ; P_s : pression de sortie (P_{atm}) ; μ : viscosité du fluide percolant ; L : épaisseur de l'échantillon ; A : section de l'échantillon,

Les perméabilités apparentes nous permettent ensuite de déterminer la perméabilité intrinsèque, obtenue par la correction de Klinkenberg grâce à la formule:

avec k_{int} : perméabilité intrinsèque (m^2) ; k_a : perméabilité apparente (m^2) ; P_m : Pression moyenne d'essai (Bars) ; β : coefficient de la droite ;

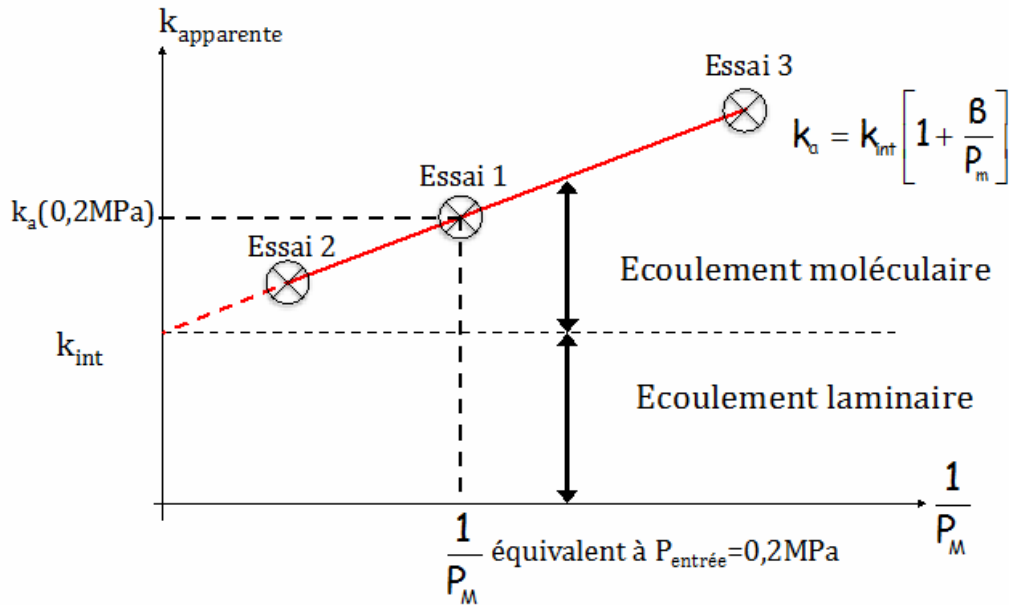


Figure B1- 22 : Exploitation des courbes de résultats de perméabilité à l'air [Klinkenberg, 1948]

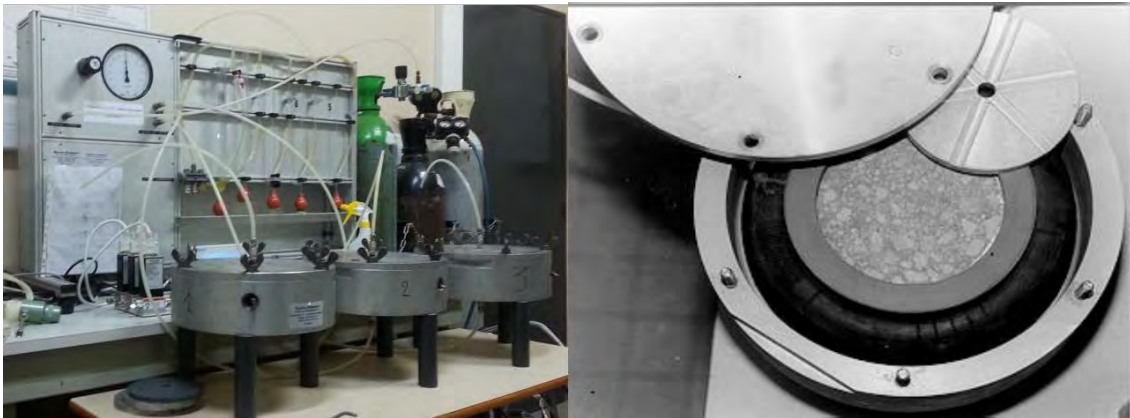


Figure B1- 23 : Dispositif de mesure de perméabilité à l'air (Cembureau)

IV.6. Porosité au mercure

Le principe de la porosimétrie au mercure consiste à faire pénétrer du mercure dans un échantillon en exerçant des pressions croissantes. Plus la pression sera élevée, plus le mercure remplira des pores de petite dimension. En faisant l'hypothèse de pores cylindriques, on peut

relier la pression d'injection au rayon des pores accessibles par l'équation de Washburn (Laplace) : _____

Où :

- : rayon des pores remplis (m)
- : tension superficielle du mercure (N/m)
- : angle de contact du mercure sur le solide (°)
- : pression d'injection (Pa)

Les essais ont été réalisés à 20°C sur deux porosimètres à mercure complémentaires de modèles Thermo Finningan Pascal 140 et Pascal 240. Ils décrivent des gammes de pression allant respectivement de 0,1 à 250 kPa et de 0,1 à 200 MPa. Les résultats sont ensuite combinés pour obtenir la distribution porale sur toute la gamme de rayons étudiés (2.5 nm à 100 nm). Préalablement à l'essai, les échantillons sont séchés en étuve à 80°C puis ramenés à température ambiante dans un dessiccateur.

Deux à trois échantillons d'environ 1 cm³ ont été testés par formulation et les essais ont été effectués sur des morceaux dont les granulats ont été précautionneusement retirés afin de ne considérer que la porosité de la pâte de ciment.



Figure B1- 24 : Porosimètre à mercure PASCAL 140 et 240

IV.7. Migration des ions chlorures

La diffusion est un processus lent pour lequel l'essai de diffusion et l'essai d'immersion ne sont pas satisfaisants pour un béton au jeune âge (évolution de la microstructure pendant la durée de l'essai) ou encore en cas de besoin d'un résultat rapide (nombreux essais, comparaison de différents bétons.). Des essais de migration ont été développés afin d'accélérer le transport des chlorures. Il s'agit d'appliquer une différence de potentiel de part et d'autre de l'échantillon de

béton par l'intermédiaire d'électrodes. Sous l'influence du champ électrique créé, le mouvement des chlorures, ainsi que celui des autres espèces ioniques, est accéléré vers l'électrode de signe opposé. Suite à l'essai, on mesure une profondeur de pénétration des ions chlorures, qui nous permet de déterminer un coefficient de diffusion.

Parmi les différents tests permettant de déterminer le coefficient de diffusion des ions chlorures, nous avons choisi d'utiliser le **protocole NT BUILT 192 [NTB 192 (1999)]**.

➤ ***Principe de détermination du coefficient de diffusion des ions chlorures***

Le principe est de mettre en place une éprouvette de béton saturée entre deux compartiments de solutions amont et aval, avec deux électrodes disposées sur chaque face du béton. Sous l'influence du champ électrique créé, les chlorures se déplacent par migration de la cathode à l'anode. Pendant le régime transitoire, les chlorures traversent l'échantillon en formant un front avançant à vitesse constante.

➤ ***Déroulement de l'essai***

Après gâchage, les éprouvettes sont placées en cure humide durant 90 jours (20°C, 100% d'humidité relative). A la fin de la cure humide, les échantillons sont sciés afin d'obtenir des morceaux de 5cm de hauteur.

Le compartiment amont contient une solution de chlorure de sodium à 10% en masse et en aval de l'éprouvette, baigne une solution d'hydroxyde de sodium à 0,3M. Les éprouvettes de béton testées (3 par composition) sont de diamètre 11cm et de hauteur 5cm. Après avoir été mises sous vide pendant 4 h, elles sont saturées à l'eau de chaux pendant 16h avant d'être placées dans les manchons hermétiques utilisés pour l'essai. Au début de l'essai, une différence de potentiel de 30 V est appliquée à l'échantillon. La tension est ensuite ajustée en fonction de la qualité du béton de telle sorte qu'au bout de 24 ou 48 heures (temps de l'essai selon le béton testé), le front de pénétration n'atteigne pas l'extrémité de sortie de l'éprouvette. La qualité du béton est évaluée sur la base de la mesure du courant traversant l'échantillon à l'application des 30 V. En fin d'essai, les éprouvettes sont rompues par fendage et la profondeur de pénétration des chlorures est mesurée par pulvérisation d'un révélateur, le nitrate d'argent (AgNO_3), qui blanchit la partie traversée par les ions chlorures.

La méthode de calcul du coefficient de diffusion des ions chlorures est détaillée dans le protocole de la norme [NTB 192].

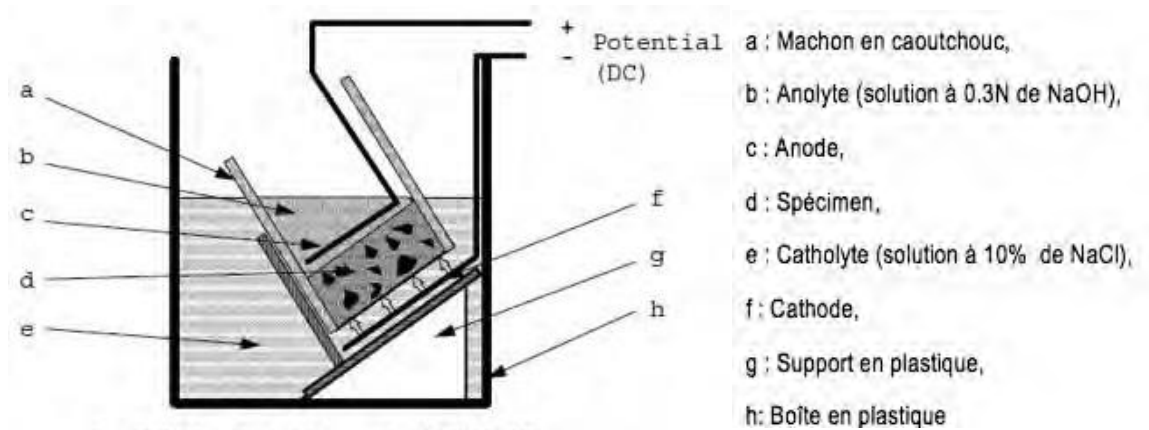


Figure B1- 25 : Dispositif de mesure du coefficient de migration des chlorures et éprouvettes après pulvérisation du nitrate d'argent mettant en évidence la pénétration des ions chlorures

IV.8. Attaque sulfatique externe selon un protocole issue des recherches de la FNTF [Messad (2009)]

L'essai de vieillissement accéléré dans le cadre de l'attaque sulfatique externe, consiste en l'immersion dans une solution d'attaque de sulfate de sodium, pendant 12 semaines, d'éprouvettes de béton préalablement saturées dans ce même type de solution (même nature et même concentration). Les différents paramètres d'essais qui sont détaillés ci-dessous ont été choisis de manière à accélérer suffisamment l'attaque pour obtenir un test discriminant sur béton pour une durée de 12 semaines. Des mesures de dégradations telles que les pertes de masse et l'expansion sont effectuées en suivi (1 fois par semaine) pour évaluer les effets de l'attaque sulfatique externe sur les éprouvettes.

➤ *Pré conditionnement*

Après gâchage, les éprouvettes sont placées en cure humide durant au moins 90 jours (20°C, 100% d'humidité relative) pour que les additions de type pouzzolaniques puissent agir. A la fin de la cure humide, les échantillons sont ensuite préparés pour l'essai.

Pour les mesures d'expansion (norme NF P18-427), il est nécessaire d'utiliser des plots en acier inoxydable (noyés ou collés), afin d'éviter les problèmes de corrosion qui pourraient se produire au cours du séchage ou de l'immersion des éprouvettes dans la solution d'attaque. Les échantillons à dégrader sont ensuite placés en étuve à 60°C jusqu'à ce que la variation de masse, entre deux pesées successives réalisées à 24 h d'intervalle, ne dépasse pas 0,1%.

➤ **Saturation**

A la sortie de l'étuve à 60°C, les éprouvettes doivent d'abord être ramenées à température ambiante puis placées en étuve à 40°C pour éviter la reprise d'eau jusqu'à la mise en saturation. Les échantillons sont ensuite saturés sous vide par une solution d'attaque de sulfate de sodium dont la concentration a été fixée à 8,9 g/L. Le dispositif est identique à celui utilisé pour la mesure de la porosité accessible à l'eau, issue du guide AFPC-AFREM « Durabilité des bétons » [AFPC]. Le temps de saturation est de 48h (4h de vide, 44h d'immersion).

➤ **Immersion des éprouvettes durant la période d'essais (cf. Figure B1- 26)**

• *Conditions d'essai*

Les éprouvettes pré-saturées sont placées dans des bacs puis immergées dans une solution de sulfate de sodium dont la concentration est de 8,9 g/L. Le pH et la température de la solution sont contrôlés tout au long de l'essai : le pH est maintenu à 7 (± 1) à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 5 g/L et la température doit rester inférieure à 25°C (température de la pièce où se déroule l'essai à environ 20°C). Le renouvellement de la solution d'attaque doit être effectué tous les mois. La durée de l'essai a été fixée à 12 semaines. Les conditions auxquelles sont soumis les échantillons sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Tableau B1- 2 : Conditions d'essai

Condition d'exposition	Immersion continue
Contrôle du pH à l'acide sulfurique	contrôlé à 7 (± 1)
Concentration en Na_2SO_4 de la solution d'attaque	8,9 g/L de Na_2SO_4 (6 g/L de SO_4)
Température	Contrôlée à 20°C
Renouvellement de la solution	Toutes les 4 semaines
Durée du test	12 semaines

• *Dispositif expérimental*

Le dispositif est constitué d'un bac contenant la solution d'attaque, les éprouvettes, un agitateur permettant l'homogénéisation de la solution, une électrode qui permet de suivre l'évolution du pH dans la solution d'attaque, un régulateur de pH (qui se déclenche à chaque fois

que le pH devient supérieur à 7) relié à un autre bac contenant une solution d'acide sulfurique à 5 g/L.

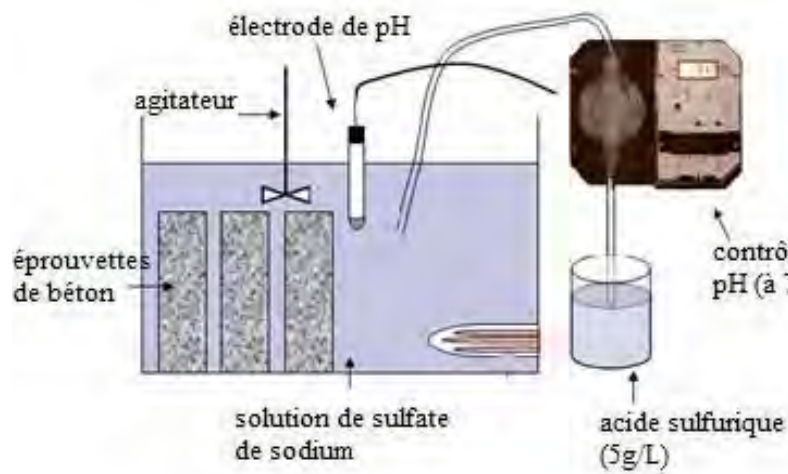


Figure B1- 26: dispositif expérimental pour l'essai de RSE

- *Détermination de la vitesse de dégradation*

Les mesures d'expansion et de suivi de masse servent à l'évaluation de la vitesse de dégradation. Ces mesures sont effectuées toutes les semaines en suivant les recommandations de la norme NF P18-427 et la mesure initiale doit être réalisée juste après l'étape de saturation et avant l'immersion dans les bacs. A chaque mesure les plots de retrait doivent être nettoyés afin d'enlever l'eau et la couche de sel ayant précipité en surface des plots. La mesure ne doit pas excéder 15 minutes afin de limiter l'évaporation de la solution d'attaque en surface d'éprouvette.



Figure B1- 27 : Mesure de l'expansion d'une éprouvette grâce aux plots insérés lors du coulage

Chapitre B-2 : Caractérisation des matériaux utilisés

Sommaire

INTRODUCTION.....	73
I. Les matériaux utilisés pour l'étude environnementale à travers des essais de lixiviation.....	73
I.1. Le ciment pour la stabilisation.....	73
I.2. La chaux.....	74
I.3. Le laitier de hauts-fourneaux	75
I.4. Les cendres volantes à stabiliser	78
II. Les matériaux utilisés pour la fabrication de ciments de laboratoire	80
II.1. Description des matériaux	80
II.2. Caractéristiques physico-chimiques	81
III. Les matériaux additionnels utilisés pour la fabrication des mortiers et bétons.....	83
III.1. Formulation des bétons	83
III.2. Arrangement granulaire.....	84
CONCLUSION	85

INTRODUCTION

Ce chapitre a pour objectif de présenter les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux qui ont été utilisés dans les différentes parties de cette étude.

La caractérisation du comportement environnemental a débuté par la stabilisation d'une cendre Spreader Stoker issue de la centrale thermique du Gol, que l'on nommera CTGA, dont le relargage avait déjà été étudié en amont du projet de thèse et qui n'est pas tout à fait la même que celle étudiée au chapitre B-3 (car provenant d'un lot antérieur à celui reçu pour la thèse).

L'étude de l'impact environnemental a donc eu pour but de vérifier qu'une matrice à base de ciment peut piéger les métaux lourds contenus en excès dans la cendre volante Spreader Stoker étudiée.

Dans cette partie d'étude, les matériaux utilisés ont été essentiellement des matériaux de la Réunion :

- Le ciment CEM II/A-P 42,5 a été préféré au CEM II/B-P 32,5 qui contient plus de pouzzolane. En effet, comme cette dernière concurrence la cendre dans la matrice à base de ciment, il est préférable de limiter la présence de pouzzolane afin de favoriser la stabilisation de la cendre.
- La chaux : pour nourrir la réaction pouzzolanique avec la cendre qui entrainera un meilleur durcissement à long terme (notamment pour des mélanges avec une grosse proportion de cendres par rapport à la part de ciment).
- Le laitier granulé broyé : très intéressant par ses propriétés hydrauliques et son coût en comparaison avec le ciment. Son utilisation en remplacement de ciment aura donc un intérêt technique et économique.

I. Les matériaux utilisés pour l'étude environnementale à travers des essais de lixiviation

I.1. Le ciment pour la stabilisation

Le ciment commercial reçu pour cette étude provenait de la Réunion : CEM II/A-P 42,5 N qui contient théoriquement 15% de pouzzolane naturelle en remplacement du clinker ;

La caractérisation du CEM II/A a consisté essentiellement à l'analyse minéralogique par diffraction de rayons X (Figure B2- 1). La fiche technique de ce matériau est présentée en Annexe B2.

Les phases cristallisées sont principalement les silicates de calcium et les aluminates de calcium, on retrouve aussi des alumino-ferrite de calcium, de l'oxyde de magnésium et de l'anhydrite en plus petite quantité.

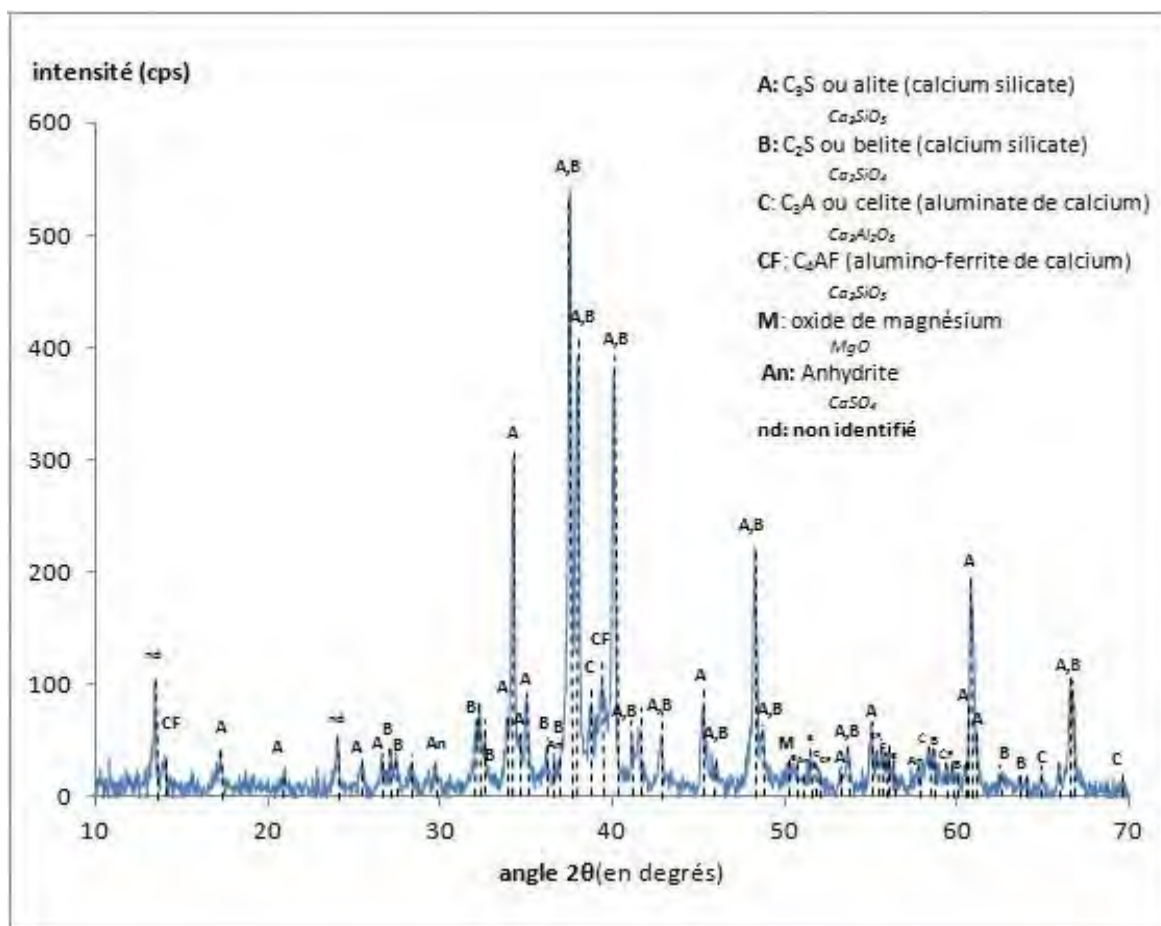


Figure B2- 1: DRX du ciment CEM II/A utilisé (angle 2θ Co Kα)

I.2. La chaux

La chaux utilisée pour notre étude a été essentiellement de la chaux éteinte. Les chaux éteintes avec lesquelles nous avons travaillé provenaient de la Réunion. Afin de limiter la quantité de chaux éteinte à importer depuis l'île de la Réunion, nous avons utilisé de la chaux commerciale commandée en métropole à la société « Eurochaux ».

Il a donc été vérifié que les compositions minéralogiques et chimiques de la chaux commerciale et celle de la chaux locale étaient semblables. Les deux produits ont donc été analysés par diffraction des rayons X pour vérifier leurs compositions minéralogiques, incluant une éventuelle présence de calcite due à une possible carbonatation. Aucune différence n'a été remarquée entre ces dernières et le spectre obtenu par DRX permet de montrer qu'elle n'est composée que de portlandite non carbonatée (Figure B2- 2).

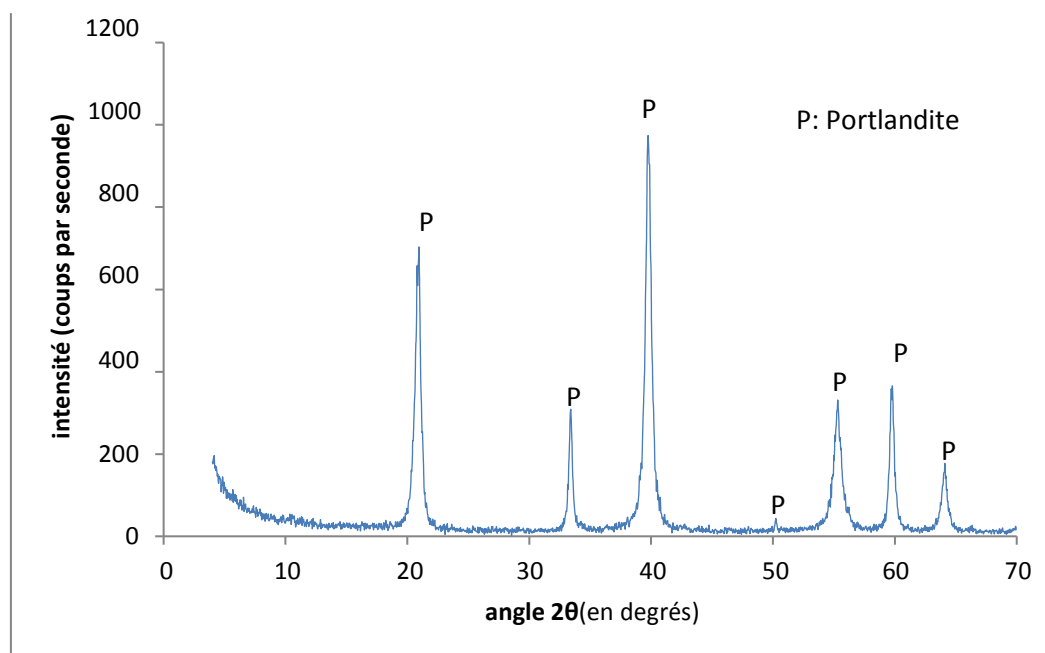


Figure B2- 2: DRX de la chaux éteinte utilisée pour nos essais (chaux commerciale) (angle 2θ Co $K\alpha$)

I.3. Le laitier de hauts-fourneaux

Le laitier utilisé pour ce projet est un matériau initialement importé à la Réunion, qui a été réceptionné et conservé sous forme brute, c'est-à-dire non broyée, donc inutilisable en l'état pour l'incorporer dans des liants hydrauliques. Pour notre étude, nous avons donc broyé ce laitier en fonction des besoins tout en s'efforçant d'obtenir une finesse adéquate à son activation. Le broyage a été effectué de 2 façons différentes afin de permettre un choix du mode opératoire:

- Dans un broyeur à disque qui a permis d'obtenir une finesse Blaine d'environ 7000 cm^2/g , que l'on appellera « *Laitier 1* »;
- Dans un broyeur à billes pour lequel la finesse Blaine obtenue avoisinait 3000 cm^2/g , que l'on appellera « *Laitier 2* ».

Le Tableau B2- 1 donne les valeurs obtenue par granulométrie laser des laitiers. Les Figure B2- 3 et Figure B2- 4 présentent les distributions granulométriques de laitier récupéré après ces deux types de broyages. Le laitier 1 est considéré comme « surbroyé » pour l'utilisation prévue (stabilisation); de plus, d'un point de vue industriel, il peut s'avérer assez coûteux de le broyer autant, limitant ainsi les avantages économiques souhaités. Le laitier 2 a donc été celui utilisé en tant que liant pour la suite de l'étude environnementale, le laitier 1 (théoriquement plus performant car plus fin) sera testé en cas de mauvais résultats du laitier le moins broyé.

Tableau B2- 1 : Diamètres moyen, à 10, 50 et 90% de passant

En μm	Laitier 1 ($\sim 7000 \text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine)	Laitier 2 ($\sim 3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine)
Diamètre à 10%	1,4	2,6
Diamètre à 50%	8,1	22,7
Diamètre à 90%	30,1	85,1
Diamètre moyen	12,1	34,5

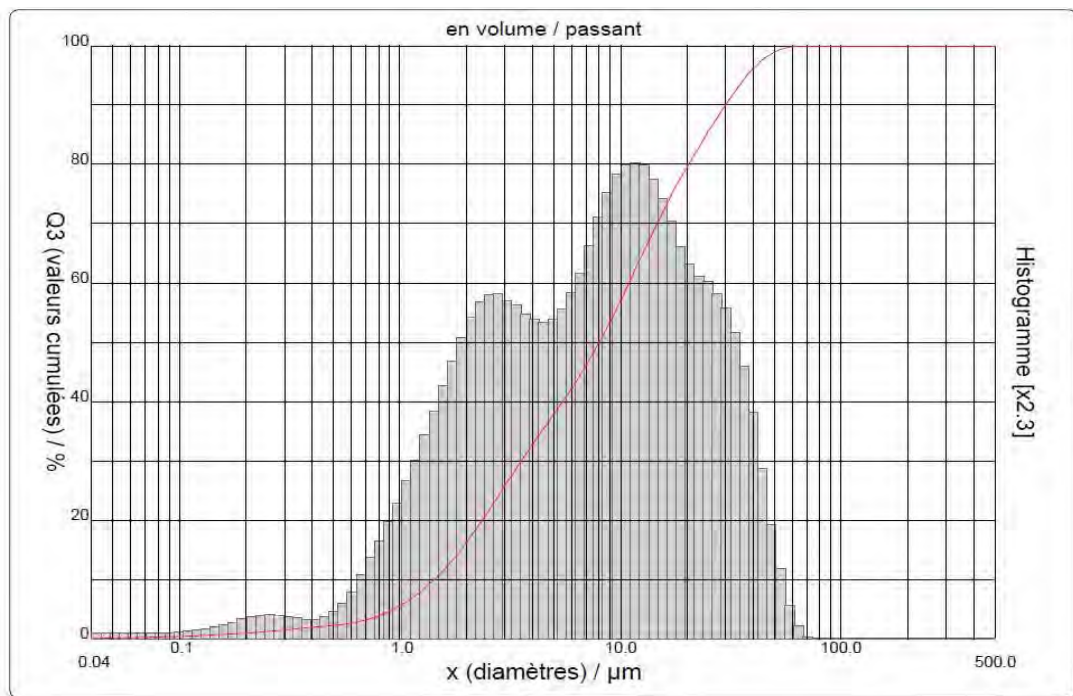


Figure B2- 3: Granulométrie laser par Fraunhofer du laitier 1 (broyeur à disque)

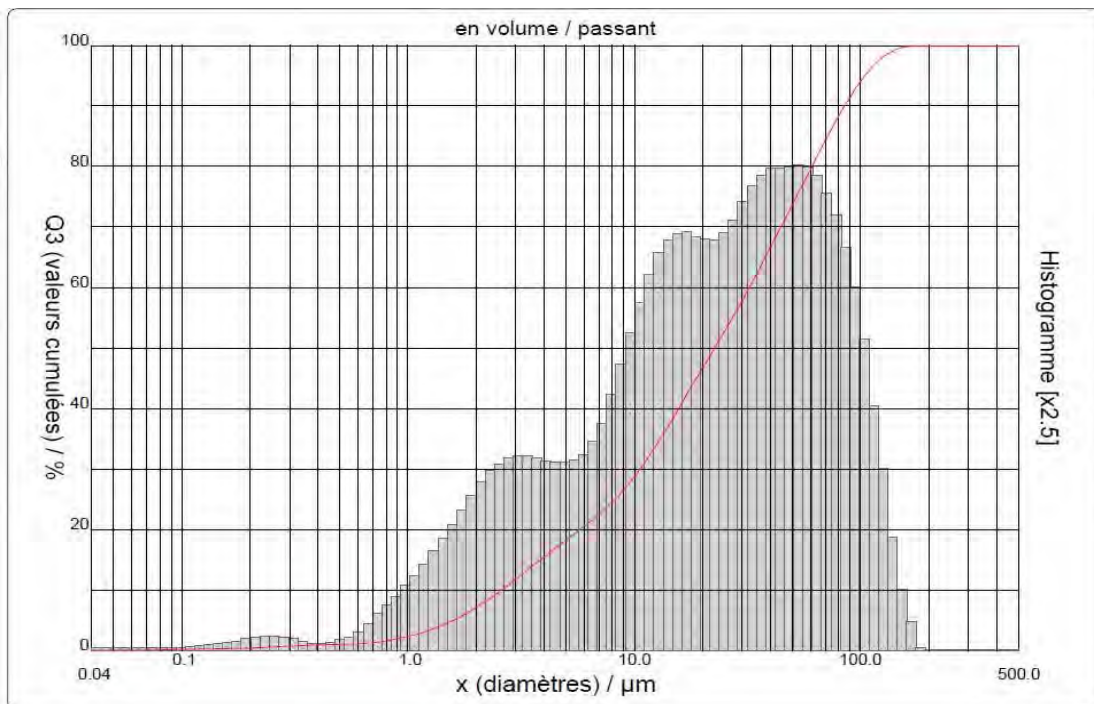


Figure B2- 4: Granulométrie laser par Fraunhofer du laitier 2 (broyeur à billes)

La DRX du laitier (Figure B2- 5) a été faite dans le but de vérifier sa composition minéralogique. Elle permet de noter essentiellement un halo représentatif d'une phase amorphe, ce qui implique une bonne réactivité de ce laitier, et ainsi l'intérêt de l'utiliser dans un liant hydraulique pour notre étude (avec du ciment qui va réaliser son activation par exemple), car son utilisation en remplacement de ciment aura un intérêt économique non négligeable (selon le coût du produit).

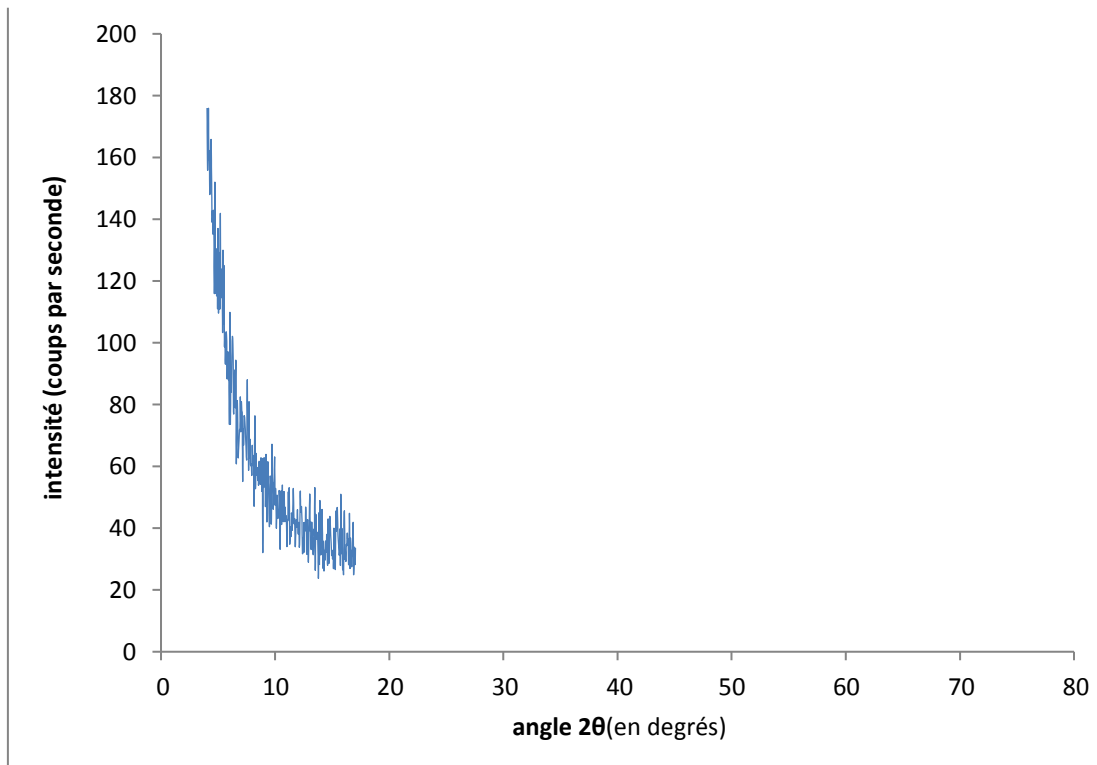


Figure B2- 5: DRX du laitier broyé utilisé pour nos essais (angle 2θ Co Kα)

I.4. Les cendres volantes à stabiliser

Les cendres volantes étudiées proviennent essentiellement d'une chaudière Spreader Stocker de la Centrale Thermique du Gol d'où leur appellation « CTGA » dans cette partie. Aucun traitement n'a été effectué sur ces cendres ; pour des raisons techniques, elles ont été humidifiées afin de limiter leur dispersion dans l'atmosphère lors de leur transport en métropole.

Les Tableau B2- 2, Tableau B2- 3 et Tableau B2- 4 ainsi que la Figure B2- 6 rassemblent les principales caractéristiques physico-chimiques de la cendre CTGA. La granulométrie après perte au feu (Tableau B2- 3) de la CTGA met en évidence une augmentation de taille des particules les plus petites, qui serait due à un phénomène de fusion de ces dernières, ainsi qu'une diminution des plus grosses particules avec un D_{max} inférieur de $40\mu m$. Cette diminution pourrait éventuellement signifier que les plus grosses particules de ces cendres sont des imbrûlés.

Une composition chimique partielle (dosages d'éléments manquants) de la cendre, présentée dans le Tableau B2- 4, montre que les valeurs obtenues sont assez semblables à celles d'une cendre volante de charbon classique issue de chaudières à charbon pulvérisé [Ramezani pour (2014), Berry and Malhotra (1986)]. Il faut cependant noter que la teneur en sulfates très faible, alors que la DRX indique la présence de sulfates de calcium, peut être due à la préparation de perle pour l'analyse chimique, qui nécessite une montée en température avec utilisation de fondants. Ces derniers faisant baisser la température de fusion des sulfates, on provoquerait ainsi leur disparition, comme on peut l'observer sur la DRX après PAF de la CTGA.

Les caractéristiques minéralogiques de la CTGA (avant perte au feu) montrent aussi de fortes similitudes avec des cendres de charbon pulvérisé. En effet, elle est composée principalement de quartz, de mullite, de feldspaths et d'hématite comme phases cristallisées, ainsi que d'une phase amorphe qui est caractéristique de la réactivité d'une cendre volante [Mehta (1983), Malhotra and Mehta (2012)]. En effet, un matériau avec une phase amorphe importante, caractérisée par un halo de diffusion sur la DRX, peut montrer des signes de réaction pouzzolanique lorsqu'il est inséré dans un mortier ou un béton et peut donc conduire à de probables augmentations des performances mécaniques et de durabilité. En revanche, la présence de minéraux solubles peut entraîner des améliorations ou des diminutions de la cinétique d'hydratation du ciment.

En comparant la DRX après et avant la perte au feu, on remarque clairement la diminution du halo représentatif de la phase amorphe, même si on retrouve sensiblement les mêmes minéraux présents. On note également (entourés et encadrés en rouge sur la figure) l'apparition ou l'augmentation de feldspaths cristallisés, alors que l'hématite diminue. Cette comparaison nous montre que la cendre CTGA présente une quantité non négligeable d'imbrûlés, quantifiée par l'essai de perte au feu (cf. Tableau B2- 2).

Tableau B2- 2 : Surface spécifique Blaine, diamètre moyen et perte au feu de la cendre CTGA

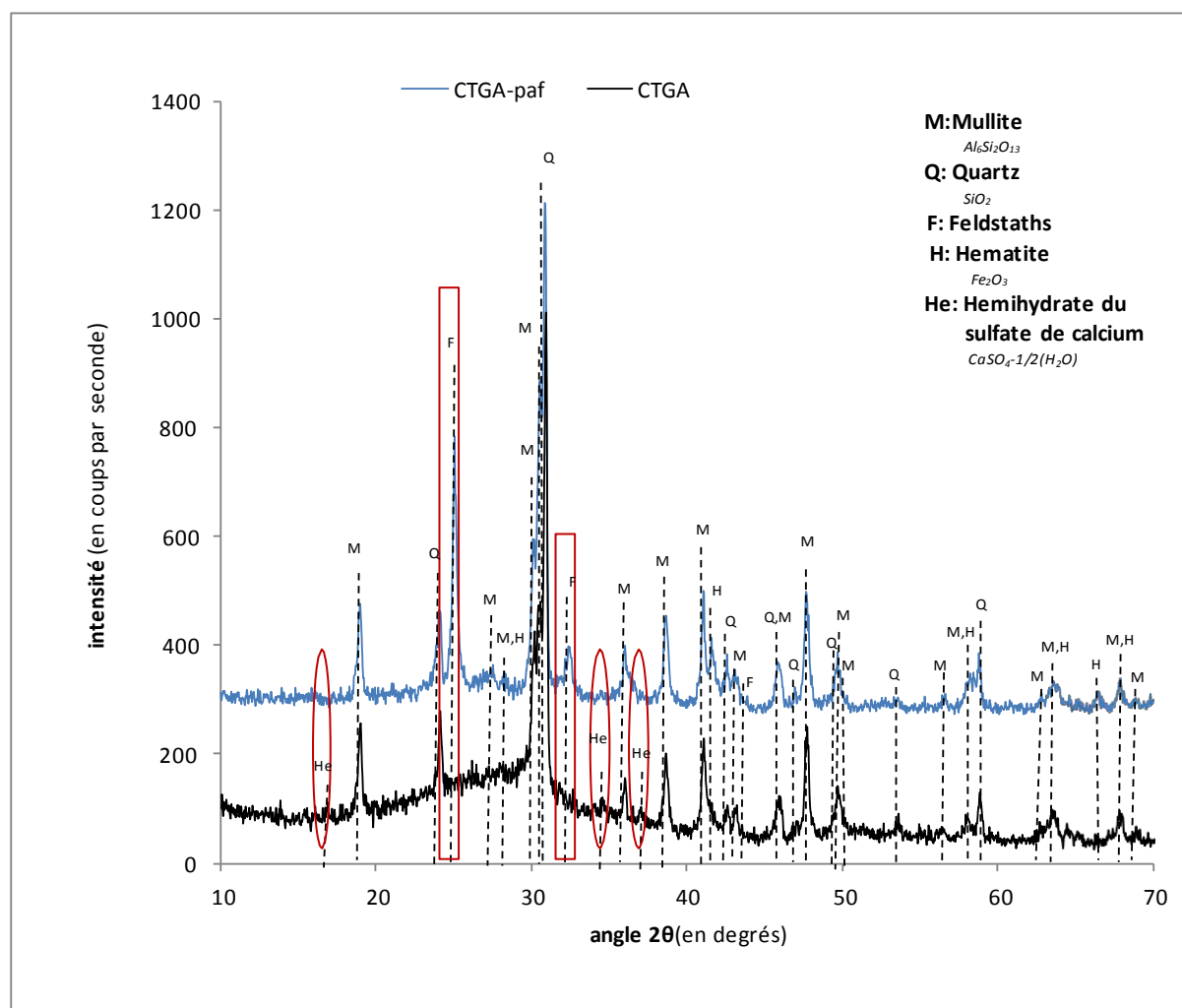
Références	Surface spécifique Blaine (cm^2/g)	Perte au feu (% massique)
CTGA	5410	29,3

Tableau B2- 3: Granulométrie détaillée de la cendre CTGA

En μm	CTGA	CTGA après perte au feu
Diamètre à 10 %	5	10
Diamètre à 50 %	28	36
Diamètre à 90 %	84	74
Diamètre moyen	37	39
Diamètre max	180	140

Tableau B2- 4: Composition chimique de la CTGA en pourcentage massique par microsonde

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	PO ₃	K ₂ O	NaO ₂	Mn ₂ O ₃	SO ₃
Teneur (%)	49,85	26,00	3,91	2,71	1,34	0,77	0,64	0,36	0,11	0,06	0,03


Figure B2- 6: DRX de la cendre CTGA avant et après perte au feu (CTGA paf) (angle 2θ Co Kα)

II. Les matériaux utilisés pour la fabrication de ciments de laboratoire

II.1. Description des matériaux

Les matériaux utilisés pour la fabrication des ciments étudiés en laboratoire proviennent tous de l'île de la Réunion, le but étant de se rapprocher le plus possible de ce qui s'y fait actuellement avec une éventuelle finalité industrielle. Il s'agit des matériaux suivant (Figure B2-7) :

- **Le clinker (K) et le gypse (G)** (-a et b) sont des produits importés par les cimentiers locaux. Ils travaillent en partenariat pour la production des seuls ciments actuellement commercialisés sur place, à savoir du CEM II/A-P 42,5 et du CEM II/B-P 32,5.
- **Le laitier (S)** (-c) est lui aussi un produit importé sous forme de granulés, mais non encore exploité par les cimentiers de l'île de la Réunion.
- **La pouzzolane (P)** (-d) est issue du volcan du Piton de la Fournaise ; elle est exploitée en carrière et constitue une ressource locale disponible.
- **La cendre volante (V)** (-e), matière principale de notre étude, provient des centrales thermiques Spreader Stoker du « Bois Rouge » de l'île et n'est donc pas tout à fait semblable à celle des centrales thermiques du Gol étudiée dans la Partie I.4. Les caractéristiques de ces **cendres volantes Spreader Stoker** (nommée « **ABR1** » par la suite) seront développées plus en détail dans le chapitre B3 car une caractérisation complète a été effectuée sur ces dernières.

Pour étudier l'effet des imbrûlés de cette dernière, des ciments (CEM II/A et CEM II/B) ont également été fabriqués avec un échantillon de **cendre volante sans imbrûlés** (-f) nommée **ABR***. Le traitement a consisté à calciner la cendre brute à environ 800°C dans un four par calcination en lit fixe de la société ARGECO, afin de limiter les éventuelles modifications de la structure physico-chimique et minérale de la cendre initiale.

Les données issues d'essais de caractérisation physico-chimique sont présentées ci-après.

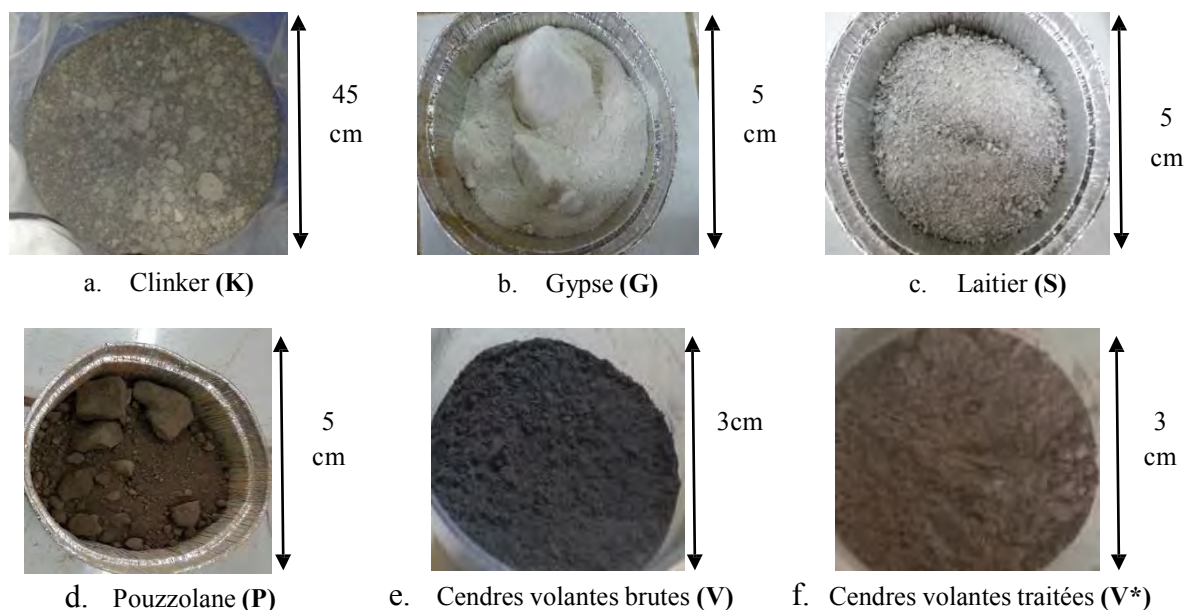


Figure B2- 7: Les matériaux utilisés pour la fabrication des ciments de laboratoire

II.2. Caractéristiques physico-chimiques

Le clinker, la pouzzolane, le laitier et le gypse sont des matériaux reçus sous forme non pulvérulente. Un broyage a donc été nécessaire dans l'objectif d'atteindre une finesse Blaine choisie et de pouvoir fabriquer des ciments composés (chapitre C2).

La perte au feu, la masse volumique réelle, la surface spécifique Blaine et le temps de broyage nécessaire (pour 600 g) des matériaux utilisés sont explicités dans le Tableau B2- 5. Pour rappel les différentes notations utilisées pour les matériaux sont les suivantes :

- *Clinker* : **K**
- *Gypse* : **G**
- *Laitier* : **S**
- *Pouzzolane* : **P**
- *Cendre Spreader Stoker brute ABR1* : **V**
- *Cendre Spreader Stoker sans imbrûlés ABR** : **V***

Le clinker et le laitier ont été broyés jusqu'à une finesse considérée comme suffisante pour une bonne réactivité, soit environ 3500 cm²/g pour le clinker et 4500 cm²/g pour le laitier. La pouzzolane a été broyée pour atteindre une finesse Blaine équivalente à celle des cendres volantes, donc proche de 5500 cm²/g. Le temps de broyage du gypse a été fixé à 5 min car sa finesse dépasse les 10000 cm²/g dès 10 min de broyage. La finesse obtenue a donc été estimée suffisante pour un premier broyage avant mélange (cf. chapitre C2, partie I.2« Broyabilité des matériaux »).

Tableau B2- 5 : Principales caractéristiques physiques des matériaux (K, G, S, P) après broyage

	Masse Volumique. réelle (g/cm ³)	Temps de broyage (min)	Surface Spécifique Blaine (cm ² /g)	PAF (%)
Clinker (K)	3,19	70	3600	1,30
Gypse (G)	2,32	5	6100	7,69
Laitier (S)	2,85	70	4100	2,11
Pouzzolane (P)	2,66	10	5700	4,28
ABR1 (V)	2,16	-	5500	29,73
ABR* (V*)	2,46	-	7400	0,36

Le Tableau B2- 6 présente les résultats de colorimétrie sur les matériaux utilisés dans la fabrication de ciments de laboratoire. Les essais effectués avec un spectrophotomètre (Cf. chapitre B-1, Colorimétrie) nous permettent de recueillir des données, transposées dans le domaine «RGB» (Red-Green-Blue), qui sont ensuite traitées pour une visualisation des couleurs obtenues avec la mesure. L'exploitation de ces résultats va nous permettre de mettre en évidence la couleur sombre des CVSS et leur incidence sur les ciments fabriqués et ainsi que les mortiers qui en découlent.

Tableau B2- 6 : Colorimétrie des matériaux à l'aide d'un spectrophotomètre

Matériaux	R	G	B	Visuel
ABR1	107,01	106,93	107,09	
ABR*	188,66	175,75	157,06	
Pouzzolane	139,59	132,70	122,96	
Gypse	241,22	239,26	233,20	
Laitier	212,73	209,13	199,95	

Le Tableau B2- 7 présente les compositions en oxydes majeurs des matériaux utilisés lors de nos essais. Tout comme les cendres volantes, la pouzzolane est composée en grande partie de silice et d'alumine. La composition chimique a aussi été effectuée sur les cendres après perte au feu afin de constater l'effet de dilution occasionné par les imbrûlés dans ces dernières. En effet, en retirant les 29.7% d'imbrûlés on constate que la somme de ($\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$) passe de 58% à 82.7% soit presque 25% d'augmentation. Une analyse plus poussée de la cendre ABR1 est effectuée au chapitre B3.

Le clinker, le gypse et le laitier ont aussi été analysés, nous permettant de vérifier que leurs compositions chimiques ne sont pas hors des fuseaux généralement rencontrés pour ces types de matériaux. Ces résultats permettront aussi de calculer approximativement les compositions chimiques des ciments fabriqués à partir de ces matériaux (cf. chapitre C2).

Tableau B2- 7 : Composition chimique des matériaux utilisés

% massique	Clinker (K)	Gypse (G)	Laitier (S)	Pouzzolane (P)	ABR1 (V)	ABR1- PAF*	ABR* (V*)
SiO_2	21,5	0,66	34,2	53,5	34,3	52,7	47,7
CaO	67,6	39,2	37,2	5,67	4,07	5,87	6,80
Al_2O_3	5,29	0,22	12,5	16,4	19,7	27,7	28,2
Fe_2O_3	3,55	0,11	0,77	11,3	3,24	4,47	7,03
K_2O	0,43	0,02	0,76	2	nd	0,99	1,44
Na_2O	0,17	0,04	0,27	3,87	0,18	0,29	3,26
MgO	2,05	0,04	9,55	2,49	0,86	1,24	2,98
MnO_2	0,06	/	0,28	0,26	nd	0,07	0,52
TiO_2	0,27	0,01	0,44	2,12	1,15	1,74	1,47
F	0,02	< 0,01	0,88	0,03	0,03	0,03	0,13
SO_3	0,58	55,3	0,11	0,07	0,63	0,63	/
P_2O_5	0,11	/	0,042	0,36	1,7	2,51	0,7
Perte au feu (%)	1,3	7,69	2,11	4,28	29,7	0	0,34

* ABR1 PAF correspond à l'échantillon de cendres après perte au feu.

Le Tableau B2- 8 donne les caractéristiques minéralogiques du clinker utilisé pour notre étude. Ces résultats ont été obtenus par une analyse de diffraction des rayons X (DRX) avec étude quantitative par la méthode Rietveld.

Tableau B2- 8 : Caractéristiques minéralogiques du clinker par analyse Rietveld

Matériau	C_3S (%)	C_2S	C_3A	C_4AF
Clinker (K)	68%	12,30%	2,86%	14%

III. Les matériaux additionnels utilisés pour la fabrication des mortiers et bétons

Les matériaux utilisés pour la fabrication des mortiers et bétons sont essentiellement les **ciments fabriqués en laboratoire** (cf. chapitre C-2), **du sable normalisé pour les mortiers** ainsi que **des granulats pour les bétons**. Dans cette partie, nous ne présenterons pas les résultats de caractérisation sur les ciments réalisés en laboratoire car leur mode de fabrication, dont dépendront leurs caractéristiques, sera abordé dans le chapitre C2.

Les mortiers effectués durant cette étude sont tous des mortiers normalisés selon la norme EN 196-1. **Le sable utilisé pour la fabrication des mortiers** est un sable normalisé certifié CEN, EN 196-1 de nature siliceuse, à grains arrondis, dont la teneur en silice est au moins égale à 98 %. Il est délivré par la Société Nouvelle du Littoral en fractions mélangées en sacs plastiques d'un contenu de $1350 \text{ g} \pm 5 \text{ g}$.

Les granulats pour la fabrication des bétons sont des Granulats siliceux de Palvadeau, nommés G 0/0.315, G 0/4 et G 4/14.

L'adjuvant utilisé a été choisi du fait qu'il s'agit du plus utilisé sur le marché de la Réunion selon les renseignements de l'industriel. Il s'agit du « **MasterPolyheed 520** » commercialisé par la société BASF, il est non chloré, prêt à l'emploi, destiné aux bétons de consistance S3/S4 avec un long maintien d'ouvrabilité. Il est formulé à base des dernières générations d'**éthers polycarboxyliques**, ce qui lui confère des **qualités de réducteur d'eau ainsi que de rhéologie**. La fiche technique du produit est donnée en Annexe B2.

III.1. Formulation des bétons

Pour l'étude sur bétons, deux formulations ont été retenues selon la méthode de Dreux (les conditions visées sont données dans les Tableau B2- 9 et Tableau B2- 10):

- Pour les ciments de laboratoire avec 15% de remplacement du clinker par des additions minérales, la classe d'exposition XS3 [NF EN 206-1 (2014)] a été choisie pour la formulation du béton.

Cette classe d'exposition tient compte notamment de la situation géographique de l'île de la Réunion où sont censés être fabriqués ces bétons.

Tableau B2- 9 : Conditions visées pour la formulation des bétons XS3

Consistance	Résistance mini	Teneur mini en liant (kg/m^3)	Teneur mini en liant avec majoration de 7,5% ($D=14\text{mm}$) (kg/m^3)	Rapport $E_{\text{eff}}/\text{liant max}$
S3 (très plastique) :100à150mm	C35/45	350	376,25	0,50

- Pour les ciments de laboratoire avec 30 à 40% de remplacement du clinker par des additions minérales, c'est la classe d'exposition XS1 [NF EN 206-1 (2014)] qui a été choisie, car moins sévère en exigences que la classe XS3 et suffisante pour une utilisation en béton de maçonnerie.

Tableau B2- 10 : Conditions visées pour la formulation des bétons XS1

Consistance	Résistance mini	Teneur mini en liant (kg/m ³)	Teneur mini en liant avec majoration de 7,5% (D=14mm) (kg/m ³)	Rapport $E_{eff}/liant_{max}$
S3 (très plastique) :100à150mm	C30/37	330	354,75	0,50

III.2. Arrangement granulaire

Les caractéristiques des différents granulats utilisés sont données dans les fiches techniques en Annexe B2.

Le squelette granulaire a été optimisé de la même façon pour toutes les formulations, afin d'être le plus compact possible. Pour mettre au point le mélange optimal, nous avons utilisé le solveur d'un tableur Excel, intégrant la granulométrie des sables et granulats, déterminant ainsi les proportions massiques qui permettent de correspondre au mieux à la courbe de Dreux théorique. Le Tableau B2- 11 nous donne les proportions massiques déterminées pour le meilleur arrangement granulaire avec la méthode de Dreux.

Tableau B2- 11 : Répartition granulaire des bétons

Classe de granulat	G 0/0,315	G 0/4	G 4/14
Proportion (% massique)	9,4	30,6	60,0

Le graphique de la Figure B2- 8 représente le mélange granulaire obtenu pour une formulation de bétons de bâtiment avec les classes granulaires choisies. On peut remarquer qu'il y a une très bonne correspondance avec la courbe de Dreux théorique.

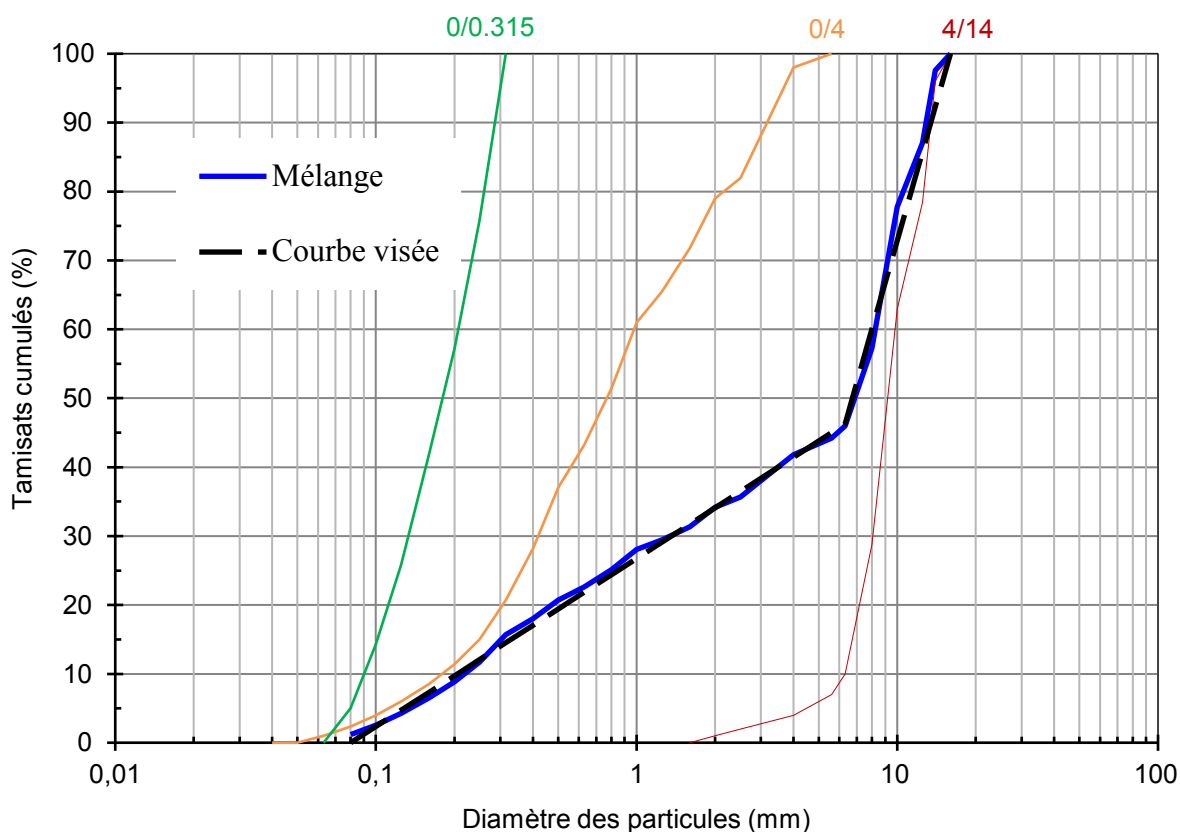


Figure B2- 8 Courbes granulométriques des granulats utilisés, du mélange réel et de la courbe de Dreux théorique

CONCLUSION

Ce chapitre a permis de caractériser brièvement des matériaux issus de l'île de la réunion afin de nous rapprocher le plus possible de ce qui pourrait se faire localement en termes de fabrication de ciment. Cependant, avant d'introduire un nouveau matériau dans des matrices cimentaires il est nécessaire d'effectuer une caractérisation physico-chimique complète. C'est pourquoi le chapitre suivant va traiter sur la caractérisation des CVSS pour leur incorporation dans des matrices cimentaires.

Chapitre B-3 : Les Cendres Volantes Spreader Stoker (CVSS)

Sommaire

Introduction et rappels bibliographiques	89
I. Processus de combustion Spreader stoker versus Charbon Pulvérisé	91
I.1. Les chaudières à charbon pulvérisé (CP)	91
I.2. Chaudières Spreader Stoker	92
II. Caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques	93
II.1. Caractéristiques chimiques	93
II.2. Caractéristiques minéralogiques	95
II.3. Caractéristiques physiques	97
III. Les CVSS dans les pâtes et mortiers de ciment	100
III.1.1. Propriétés aux états frais et durcissant	100
III.1.2. Propriétés à l'état durci	104
CONCLUSION	106

Introduction et rappels bibliographiques

Les cendres volantes utilisées couramment dans les matrices à base de ciment sont généralement des sous-produits de la combustion du charbon (charbon bitumineux, charbon sous-bitumineux, anthracite ou lignite), mais pourraient parfois être issues des déchets provenant de la combustion d'autres matières que le charbon (par exemple cendres volantes d'incinérateur municipal de déchets solides [Diaz-Loya et al. (2012), Ferreira et al. (2003), Poletti et al. (2001)], ou de désulfuration des gaz de combustion de déchets [Dermatas and Meng (2003)]). Au cours du processus thermique (divers procédés de combustion existent), le charbon est calciné et une petite partie de celui-ci tombe dans le fond de la chaudière produisant des cendres de foyer, souvent assez grossières. Une autre partie est plutôt emportée par les fumées de combustion, refroidie rapidement et solidifiée sous forme de petites particules sphériques vitreuses, qui forment les cendres volantes.

En fonction des propriétés physiques et chimiques du charbon brûlé et du processus de combustion, la composition et les propriétés des cendres volantes peuvent varier considérablement [Naik and Singh (1998)]. Les cendres volantes “normalisées” apparaissent comme une poudre relativement fine avec des diamètres de particules arrondies principalement entre 1 et 150 μm [Openshaw (1992), Berry et al. (1989)]. Il s'agit, cependant, d'un matériau hétérogène complexe essentiellement minéral, mais pouvant contenir des fractions organiques. Les principaux éléments des cendres volantes sont le silicium, l'aluminium, le calcium et le fer [Ramezani pour (2014), Kutchko and Kim (2006), Moreno et al. (2005)]. En général, les cendres volantes provenant de la combustion du charbon bitumineux et de l'anthracite contiennent une faible quantité de calcium alors qu'avec un charbon sous-bitumineux ou de la lignite, les cendres sont composées de plus de 10% de calcium. Une classification des cendres volantes pour des applications industrielles, principalement pour une utilisation constituant principal autre que le clinker dans le ciment et comme additif minéral le béton, se fait en fonction de la source de charbon et de la teneur en oxyde (cf. NF EN 197-1 [2012], NF EN 450-1 [2012] et la norme ASTM C618 [2012]). Une méthode développée par l'American Society for Testing and Materials permet une classification des cendres volantes à utiliser comme addition minérale dans les bétons : cendres volantes de classe F et cendres volantes de classe C [ASTM C618 (2012)]. D'une part, le type F (c-à-d faible teneur en calcium) contient au moins 70% de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Cette cendre volante présente des propriétés pouzzolaniques mais possède peu ou pas de propriété auto-durcissante. D'autre part, le type C (à taux élevé en calcium) contient un minimum de 50% de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ et une quantité importante d'hydroxyde de calcium (au moins 10%) ; ces cendres présentent à la fois des propriétés pouzzolaniques et hydrauliques. D'autres exigences chimiques et physiques de cette classification comprennent les Cl^- , le SO_3 et le contenu en Na_2O , l'humidité, la taille des particules et la perte au feu.

La plupart des centrales thermiques ont de bons rendements de combustion et utilisent des fours alimentées au charbon finement broyé. Les cendres volantes résultant de ce procédé possèdent des propriétés qui leur permettent d'être utilisées en tant que matériaux cimentaires,

ou encore dans d'autres applications telles que la céramique, les matériaux de remplissage, les engrais, le traitement des sols et les géopolymères [Moreno et al. (2005), Blissett and Rowson (2012), Loya and Rawani (2014)]. Remplacer une partie du ciment Portland par des cendres volantes s'est avéré être bénéfique car elle permet d'améliorer la maniabilité et les performances des matériaux en béton et en même temps réduit la nécessité d'utiliser des matières premières primaires [Ramezani pour (2014), Malhotra and Mehta (2012)]. Cependant, ces applications ne sont pas suffisantes pour l'utilisation complète de la grande quantité de cendres volantes générées. Le reste est considéré comme un déchet et doit être mis en décharge. La nécessité de développer de nouvelles filières de recyclage et d'applications innovantes pour les cendres volantes de charbon, ainsi qu'une meilleure caractérisation des cendres volantes disponibles, apparaît essentielle [Yao et al. (2015), Foner et al. (1999), Yeboah et al. (2014)].

Un processus de combustion de type **Spreader Stoker** (SS) est actuellement utilisé sur l'île de la Réunion. Il est optimisé pour la combustion de la biomasse et la co-combustion avec des combustibles fossiles [Turn et al. (2006), Cobb (2002), EPA (2007), Bain et al. (1998)]. De ce fait, il brûle de la bagasse pendant la période de récolte de la canne à sucre et du charbon le reste de la saison. Les cendres volantes de charbon résultant de ce système de combustion spécifique, que nous appellerons CVSS, sont actuellement envoyées en décharge. Ces cendres ne peuvent pas être utilisées dans des applications de génie civil en raison de la teneur en carbone, sous forme d'imbrûlés, plus élevée que celle prescrite par la norme européenne NF EN 450-1 (moins de 5 à 9%, en fonction de la catégorie de cendres volantes) [EN 450-1 (2012)]. Le manque de connaissances générales sur ce type de cendres volantes, ses propriétés, ainsi que l'absence de réglementation standard adéquate concernant ses applications potentielles, sont les obstacles dominants à sa valorisation. Le processus de combustion semble jouer un rôle important dans la classification des cendres volantes. Les CVSS subissent une transformation physique conduisant à des changements par rapport aux cendres volantes traditionnelles de type Charbon Pulvérisé (CP).

Le but de ce chapitre est donc de présenter les caractéristiques des CVSS et de mettre en évidence les similitudes et les différences entre trois types de cendres volantes :

- **CVSS** qui sont les cendres volantes de Spreader Stoker de notre étude,
- **CPG** qui sont des cendres de charbon pulvérisé à haute teneur en imbrûlés, provenant d'une centrale thermique de l'île de la Réunion,
- et **CP**, qui sont des cendres volantes normalisées actuellement utilisées dans la production de ciment selon la norme européenne NF EN 197-1 [2012].

Ces cendres volantes seront caractérisées par des analyses chimiques, minéralogiques et physiques, puis une comparaison sera faite pour déterminer les particularités des CVSS. Une série d'essais sur des mortiers aux états frais et durcis, composés de 75% de ciment Portland et 25% des cendres volantes (les trois cendres volantes), est présentée pour donner un aperçu du comportement de ces matériaux dans les matrices à base de ciment.

I. Processus de combustion Spreader stoker versus Charbon Pulvérisé

I.1. Les chaudières à charbon pulvérisé (CP)

Une chaudière à charbon pulvérisé est une chaudière industrielle qui génère de l'énergie thermique par la combustion de charbon pulvérisé. Ce type de chaudière domine actuellement l'industrie de l'énergie électrique et peut avoir une taille allant jusqu'à 1 GW (Figure B3- 1) [Moreno et al. (2005)].

Le charbon est transféré vers un pulvérisateur où il est séché et broyé en une poudre fine (pulvérisée) avant d'alimenter un brûleur. Le charbon pulvérisé est ensuite soufflé avec de l'air porteur primaire (l'air utilisé pour transporter le charbon et le sécher avant d'entrer dans la chambre de combustion) dans une chaudière et brûlé avec une injection d'air secondaire (l'air fourni séparément pour terminer la combustion). La combustion a lieu à des températures entre 1200-1700 ° C, dépendant en grande partie de la source de charbon [Blissett and Rowson (2012)]. La chaleur de la combustion du charbon est utilisée pour produire de la vapeur qui alimente une turbine (à vapeur) entraînant un générateur pour enfin produire de l'électricité. Les conditions de combustion induisent la libération et la formation de minéraux, qui subissent une décomposition thermique. Lors de la combustion, la matière inorganique du charbon est transformée en particules solides et volatiles. Les mâchefers ou cendres de foyer sont les particules tombées du flux de gaz et recueillies dans le fond de la chaudière, alors que les cendres volantes sont emportées par les gaz de combustion dans la chaudière et collectée par des précipitateurs électrostatiques [Naik and Singh (1998), Malhotra and Mehta (2012), Makino and Matsuda (2002)].

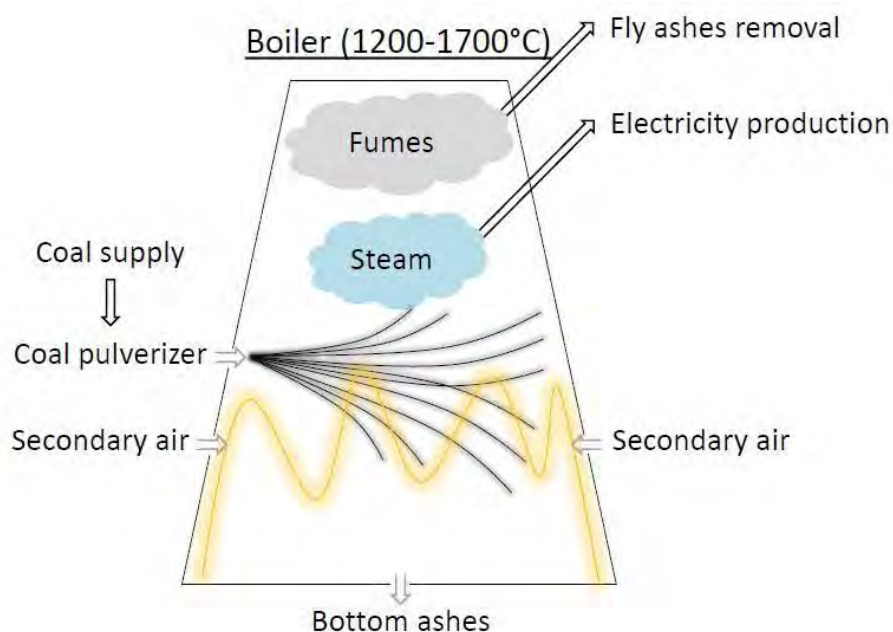


Figure B3- 1 : Chaudière de type Charbon Pulvérisé

I.2. Chaudières Spreader Stoker

Les systèmes d'alimentation Spreader Stoker sont typiquement de l'ordre de 50 MW en taille et sont capables de convertir la biomasse ainsi que tous les rangs de charbon en énergie qui, à leur tour, pourront être utilisés pour produire de l'électricité et / ou de la chaleur (Figure B3- 2) [Cobb (2002), EPA (2007), Sadowski and Childs (1982)]. Le combustible est réparti uniformément dans la chaudière sur la surface entière de la grille mobile à l'aide d'un épandeur qui propulse les particules de combustible dans l'air au-dessus de la grille. Lorsque le combustible est répandu dans la chaudière, la température s'élève à environ 1000°C et le flux ascendant des gaz de combustion permet le séchage éclair du combustible ainsi que la calcination des matières volatiles. Les particules fines s'enflamment et brûlent en suspension dans l'air de combustion, tandis que les particules plus grosses tombent sur la grille et sont brûlées dans un lit mince de carburant sur la grille. L'air de combustion primaire est uniformément alimenté par le dessous de la grille et se diffuse à travers le lit de charbon. Une partie de l'air total de combustion est également admis à travers les orifices du dessus de la grille pour achever le processus de combustion [EPA (2007), Robinson (1986), Miller (2004)]. Une bonne répartition de l'air dans la chaudière est fondamentale car la combustion est régie par les propriétés physiques du lit de combustion et de la distribution de l'air à travers ce lit [James and Myers].

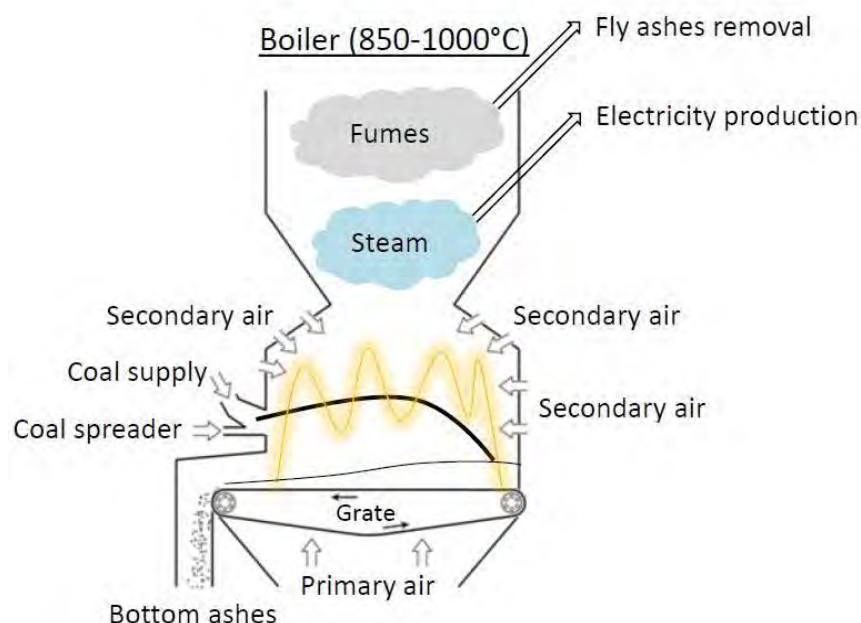


Figure B3- 2 : Chaudière de type Spreader Stoker

En raison des différences de ces deux procédés de combustion (la température, la dispersion du charbon dans la chaudière, etc.), les CVSS doivent être caractérisées afin d'évaluer les différences avec des cendres normalisées et leurs possibles voies de valorisation, notamment l'incorporation dans des matrice à base de ciment comme pour les cendres de charbon pulvérisé.

II. Caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques

II.1. Caractéristiques chimiques

Les compositions chimiques en oxydes et la quantité d'imbrûlés sous forme de perte au feu (PAF) des cendres volantes sélectionnées pour cette étude sont détaillées dans le Tableau B3-1. Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons de cendres volantes après perte au feu (la somme des oxydes était d'environ 100%). Les valeurs de perte au feu seront discutées par la suite.

Les trois cendres volantes sont essentiellement composées de silice, d'alumine et d'oxyde ferreux. La composition chimique des cendres CP est conforme à ce qui est rapporté dans la littérature pour les cendres volantes de charbon pulvérisé siliceuse [Ramezani pour (2014), Moreno (2005)]. On observe une confirmation dans les résultats car les cendres contiennent en masse plus de 70% de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ et moins de 10% de CaO. C'est aussi le cas pour la CPG qui, comme CP, est composée de 86% (en masse) de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ avec la même quantité de SiO_2 , mais plus d' Al_2O_3 .

Les CVSS présentent des contenus similaires, à celles de CPG et CP, notamment la somme $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ et la teneur en CaO. Cependant, des différences mineures dans la composition apparaissent par rapport aux autres oxydes, en particulier pour Na_2O , MgO , Mn_2O_3 , P_2O_5 et SO_3 . On remarque notamment que la CVSS contient des proportions importantes de sodium et de sulfates.

Il est reconnu dans la littérature que la variabilité dans l'analyse chimique du même genre de cendres volantes peut être observée car leur composition chimique dépend des caractéristiques du charbon calciné dans les centrales thermiques [Ramezani pour (2014), Moreno (2005)]. En dépit de leur origine différente, les analyses chimiques rapportées ici pour les trois cendres révèlent des variations quantitatives limitées, qui ne sont pas significatives pour distinguer la CVSS et la CPG de la CP normalisée. La CVSS pourrait donc être considérée comme équivalente à des cendres volantes de charbon pulvérisé siliceuses normalisées en termes de composition chimique.

Tableau B3- 1 : Composition chimique des cendres volantes étudiées (en % massique) par ICP-OES

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	MgO	Mn_2O_3	TiO_2	P_2O_5	SO_3	PAF
CVSS	50.05	26.14	7.27	5.28	1.08	2.40	2.44	0.12	1.81	0.71	1.30	27.9
CPG	53.12	29.45	4.34	6.66	1.04	0.27	1.25	0.08	1.80	2.35	0.29	19.3
CP	53.65	26.05	6.26	5.29	1.33	0.04	0.90	2.27	1.32	0.33	0.72	3.2

D'une manière générale, il est important d'évaluer la variabilité d'un matériau en termes de composition chimique, en particulier lorsqu'il est utilisé comme addition minérale dans les systèmes cimentaires ou dans tout type d'applications industrielles. Comme peu d'études portent actuellement sur les CVSS, on pourrait donc se demander si la composition chimique indiquée dans le Tableau B3- 1 peut être considérée comme étant représentative de ce type de cendres volantes.

La Figure B3- 3 présente, sous forme de boxplots, une analyse statistique sur les compositions chimiques de CVSS durant 6 ans, à raison de 6 valeurs moyennes par an correspondant aux mois de la période hors saison sucrière. La composition en oxydes de l'échantillon de CVSS de notre étude est comprise dans le fuseau de valeurs pour chaque oxyde reporté. Notons que les variations peuvent provenir du charbon, des conditions de stockage et de la préparation des échantillons pour analyse.

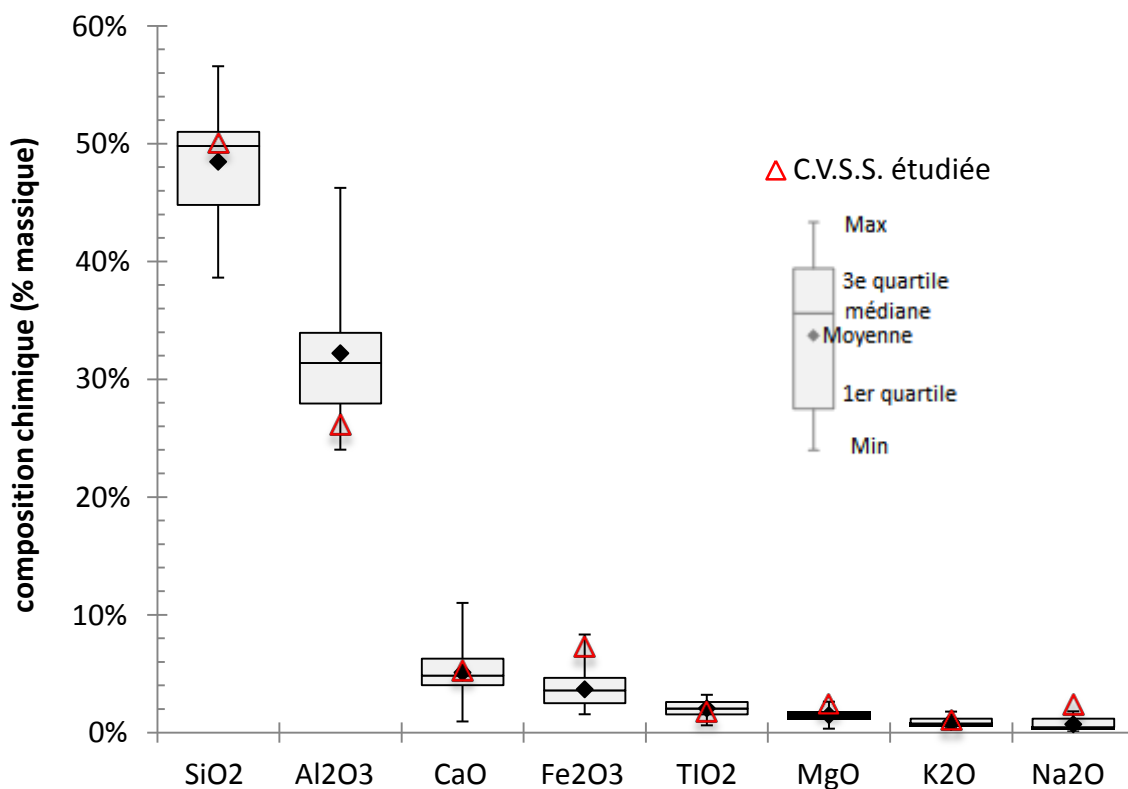


Figure B3- 3 : Variabilité de la composition chimique des CVSS, valeurs collectées sur une base de données d'échantillons prélevés sur les 6 dernières années.

II.2. Caractéristiques minéralogiques

Selon la littérature, les cendres volantes sont composées de constituants qui peuvent être classés comme des minéraux primaires ou néoformés [Vassilev and Vassileva (1996), Vassilev and Vassileva (2007), Hower (2012)]. Elles contiennent :

- des minéraux du charbon d'origine qui n'ont pas subi de transformations de phase au cours de la combustion du charbon car possédant des températures de décomposition ou de fusion relativement élevées (tels que le quartz ou feldspaths),
- de nouvelles phases secondaires formées lors de la combustion du charbon à cause de l'augmentation de températures (comme l'hématite, la mullite ou la phase amorphe),
- et de nouvelles phases tertiaires qui peuvent être formées pendant le transport et le stockage. C'est le cas de la chaux par exemple qui peut être transformé en portlandite ou encore de l'anhydrite qui peut former du gypse.

La Figure B3- 4 présente des diffractogrammes de rayons X sur une plage d'angles 2θ Co compris entre 10 et 70 ° (pour des raisons de clarté, les courbes sont décalées en ordonnées). Ces DRX montrent que les cendres volantes testées ont une structure polyphasique composée d'une phase amorphe et de plusieurs phases cristallisées telles que la mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), le quartz (SiO_2), la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite (Fe_2O_3). Les différentes phases observées correspondent bien avec celles retrouvées dans la littérature pour les cendres volantes de charbon pulvérisé [Ramezani pour (2014), Moreno (2005), Wesche (1990)].

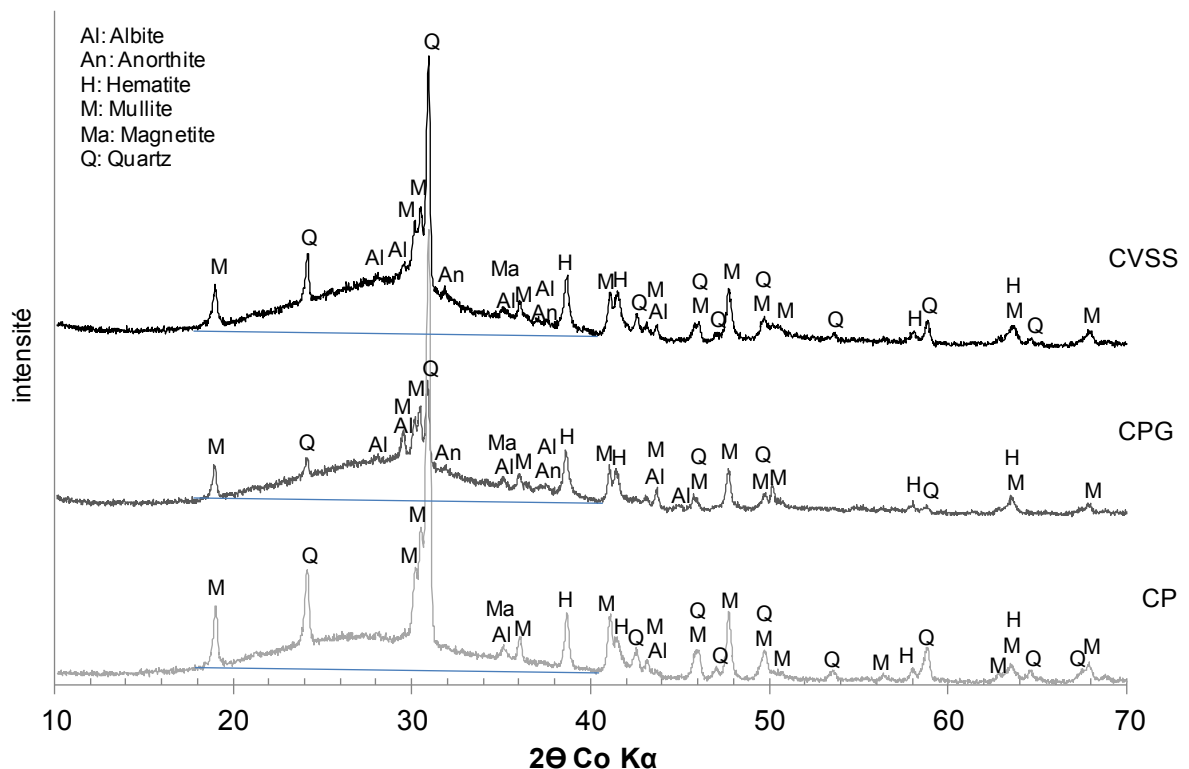


Figure B3- 4 : DRX des CVSS, CPG et CP

Les minéraux présents dans les CVSS sont semblables à ceux qui sont habituellement trouvés dans les cendres de charbon pulvérisé normalisées [Ramezani pour (2014), Berry and Malhotra (1986)]. Cependant, on constate une différence dans la quantité de phase amorphe qui peut être observée pour les trois cendres volantes, avec les CVSS ayant la plus forte proportion. Cette phase amorphe, due au refroidissement rapide du charbon brûlé, est principalement composée de silice et d'alumine et garantit en principe une activité pouzzolanique des cendres volantes. La réactivité de cette phase vitreuse dépend aussi de la teneur en calcium de la cendre volante et est en général plus importante pour les cendres volantes riches en calcium [Mehta (1983), Malhotra and Mehta (2012)].

La composition exacte de cette phase amorphe observée entre $2\theta = 17^\circ$ et $2\theta = 40^\circ$ pour les trois cendres volantes ne peut être déterminée à l'aide d'une DRX seule. Cependant, une analyse peut être faite lorsque l'on compare les diffractogrammes aux rayons X de CVSS avant et après élimination des imbrûlés contenus dans les cendres (élimination qui consiste à recalciner les CVSS à 800°C) : la proportion de la phase amorphe diminue de manière significative, sans aucun changement significatif dans les pics de phases cristallisées (Figure B3- 5). Ce résultat pourrait indiquer qu'une partie de la phase amorphe est constituée de particules de carbone non brûlées, qui sont éliminées lorsque l'on recalcine les CVSS à 800°C (comme confirmé par la valeur de perte au feu égale à 0,78% pour les cendres recalcinées).

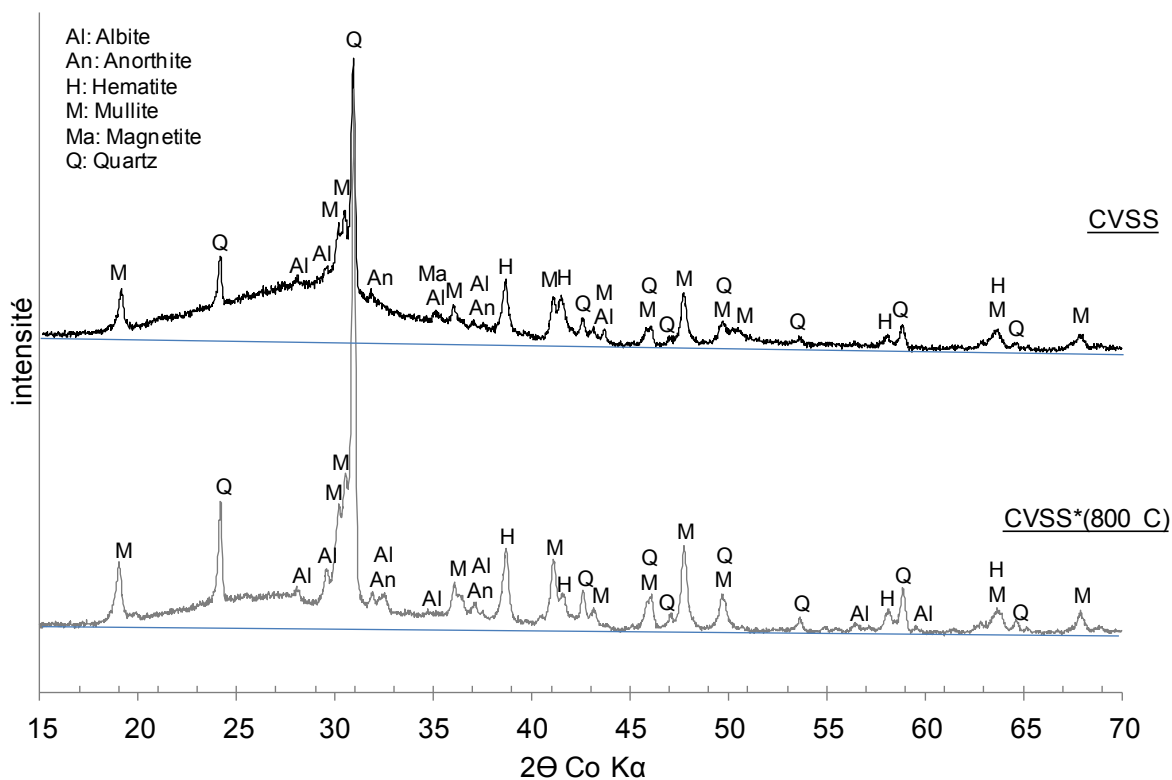


Figure B3- 5 : DRX des CVSS avant et après recalcination à 800°C (CVSS*) pour retirer les imbrûlés

D'un point de vue quantitatif, la portion de phase amorphe peut être déterminée par une méthode basée sur la mesure des intensités (à savoir des surfaces). La quantité de phase amorphe est définie par le rapport entre la surface de l'intensité de la bosse amorphe et la somme des surfaces d'intensités de diffraction de tous les pics des minéraux cristallisés (à savoir la zone située entre la ligne de base en bleu et le diagramme de diffraction DRX) [Cyr et al. (1998)]. Les surfaces sont calculées pour 2θ allant de 15 à 70 °.

Les résultats obtenus sont 71%, 75% et 58% de phase amorphe respectivement pour CVSS, CPG et CP. La valeur pour les CVSS recalcinée est de 50%.

II.3. Caractéristiques physiques

La caractérisation physique comprend la morphologie, la perte au feu, la masse volumique réelle, la surface spécifique Blaine et une analyse de la morphologie des particules (granulomorphologie). Ces paramètres ont été choisis car ils ont un impact important sur la réactivité des cendres volantes dans les matrice à base de ciment.

La Figure B3- 6 présente un aperçu des propriétés morphologiques des cendres volantes grâce à des images MEB couplées avec des analyses EDX. Les autres résultats de caractérisation physique sont présentés dans le Tableau B3- 2.

Comme indiqué dans la littérature sur la granulométrie et les analyses au MEB des cendres volantes, ces dernières peuvent être considérées comme une poudre de fine granulométrie variant entre 0,5 et 300 μm , composée de particules sphériques ayant un diamètre compris entre 1 et 150 μm [Dermatas and Meng (2003), Berry et al. (1989), Yeboah et al. (2014), Sadowski and Childs (1982), Mehta (1989)]. Des particules plus grosses et irrégulières peuvent également être trouvées et sont généralement associées à des agglomérats ou des particules de carbone imbrûlées [Kutchko and Kim (2006)].

Les images MEB d'échantillons de CVSS et de CPG sont représentées sur la Figure B3- 6 et sont en accord avec la bibliographie. Les analyses EDX montrent que les éléments chimiques prédominants dans les échantillons présentés sont l'aluminium, le carbone, l'oxygène et le silicium. Le nombre de particules de forme irrégulière observées (sur les nombreuses images au MEB) pour CPG et en particulier CVSS était cependant beaucoup plus élevé que pour les cendres volantes de charbon pulvérisé normalisées. Une explication cohérente pourrait être la présence de nombreuses particules de carbone imbrûlées, comme suggéré dans la littérature [Ramezani pour (2014), Kutchko and Kim (2006), Blissett and Rowson (2012), Yao et al. (2015)].

Les particules de CPG semblent, cependant, être plus arrondies que celles des CVSS (cf. Figure B3- 6, images 5 et 6 vs images 2 et 3), mais n'étaient pas équivalentes aux particules de CP, notamment en raison du contenu en imbrûlés largement supérieur (cf. Tableau B3- 2, 19,3% contre 3,2%). La forme des particules peut être liée à leur taille, on a pu remarquer que les particules plus grosses semblaient de forme irrégulière, alors que les plus petites particules étaient plus sphériques. Cette tendance a été confirmée par des analyses

granulomorphologiques qui sont discutées par la suite (voir partie III.1.1). Certaines particules creuses ont également été observées (Figure B3- 6, Image 2), comme cela peut être le cas des cendres de charbon pulvérisé [Yu et al. (2012)]. De plus, la couleur des images de particules de CVSS était plus sombre que celle des CPG. Cette différence pourrait également trouver son origine dans la teneur en carbone plus élevée dans les CVSS [Yao et al. (2015)].

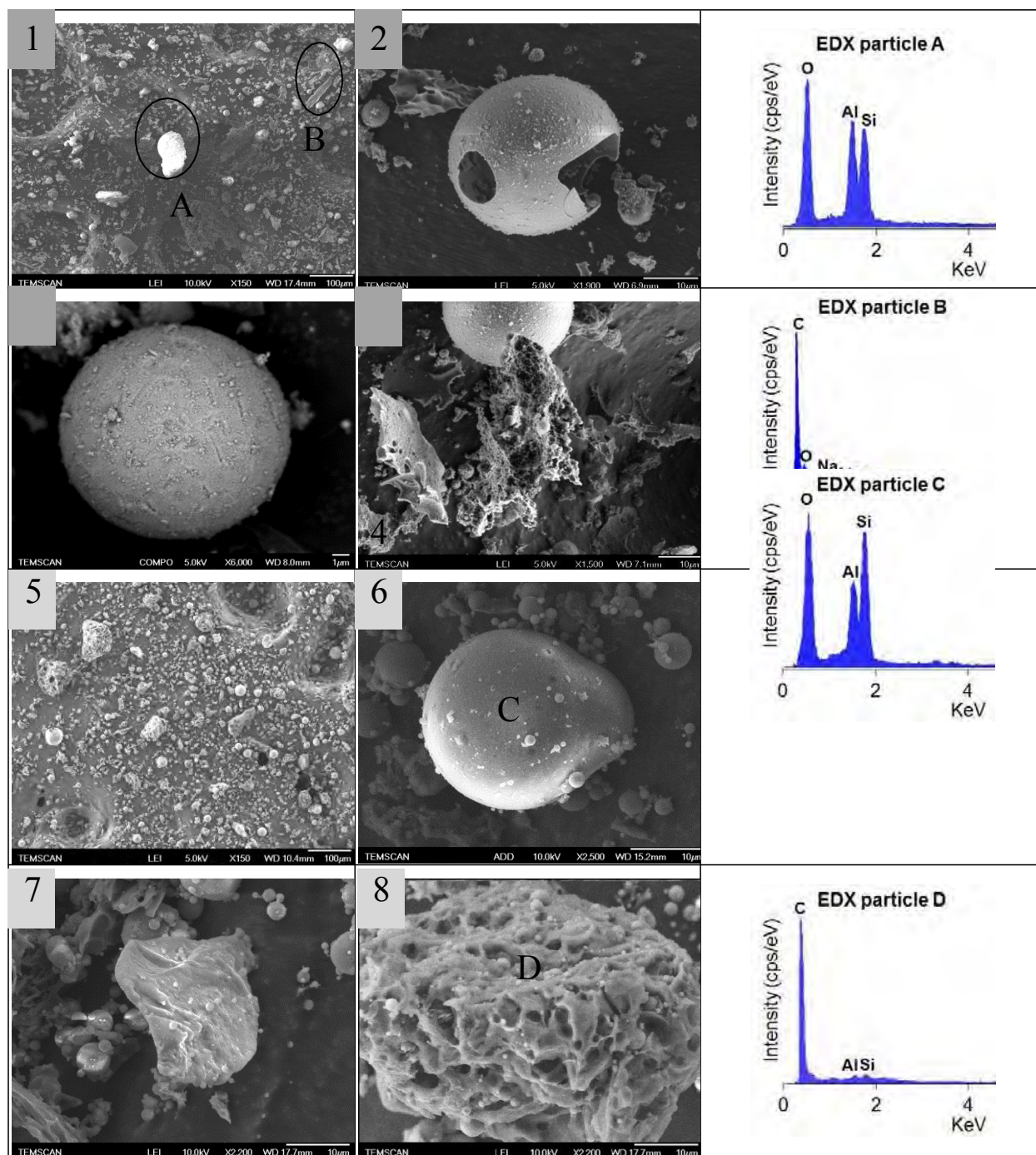


Figure B3- 6 : Images au MEB des CVSS (1-4) et des CPG (5-8) couplées à des analyses EDX

Tableau B3- 2 : Caractéristiques physiques des cendres volantes étudiées

Cendres	PAF (%)	Mv (g/cm ³)	SSB (cm ² /g)	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	D _m (µm)
CVSS	27.9	2.19	7900	4.5	16.9	49.2	22.1
CPG	19.3	2.24	8000	2.3	13.2	45.2	19.2
CP	3.2	2.30	3400	2.7	17.1	61.1	25.5

PAF: Perte au feu; **Mv:** Masse volumique réelle; **SSB:** surface spécifique Blaine; **D₁₀, D₅₀, D₉₀:** D passant à 10%, 50% à 90%; **D_m:** diameter moyen (distribution volumique des particules)

A partir des résultats du Tableau B3- 2, on peut voir que les valeurs de perte au feu (PAF) sont assez élevées pour les cendres CVSS et CPG par rapport à CP (27,9% et 19,3% contre 3,2%). Ces valeurs élevées de PAF pour CVSS et CPG peuvent être expliquées par un processus de combustion Spreader Stoker qui est optimisé pour la biomasse et la co-combustion avec des combustibles fossiles, conduisant à un temps de combustion plus court et probablement une température de combustion plus faible par rapport au processus de charbon pulvérisé [Turn et al. (2006), Cobb (2002), EPA (2007), Bain et al. (1998)]. En effet, en dehors du type du charbon, la morphologie d'une cendre volante est principalement contrôlée par la température de combustion et la vitesse de refroidissement. La faible valeur de PAF pour CP indique que le processus de combustion de la chaudière CP est plus adapté à un combustible tel que le charbon.

De plus, comme indiqué précédemment, des tailles de particules plus grandes correspondent généralement à des particules de carbone imbrûlées. Ceci est cohérent avec les valeurs obtenues pour les cendres CVSS en comparaison avec CPG présentant un plus faible diamètre moyen et une plus faible PAF. Cependant, ce n'est pas le cas pour CP, qui a la valeur la plus faible de PAF, mais le diamètre moyen le plus élevé. Ceci pourrait être expliqué par la présence de particules agglomérées avec quelques petites particules qui sont collées sur la surface extérieure de particules plus grosses (cf. Figure B3- 6, Image 6), comme déjà observé par certains auteurs [Kutchko and Kim (2006)].

Les valeurs de surfaces spécifiques indiquées dans le Tableau B3- 2 ont été déterminées en utilisant la méthode Blaine (SSB). Les valeurs obtenues par cette technique sont généralement plus faibles et moins précises que celles de la méthode BET [Ramezani pour (2014)] qui prend mieux en compte les aspérités de la surface des particules. On remarque que les valeurs de SSB pour CVSS et CPG sont similaires (~ 8000 cm² / g) alors qu'une SSB inférieure est déterminée pour CP (~ 3400 cm² / g), cette valeur étant en accord avec celles trouvées dans la littérature [Ramezani pour (2014), Berry and Malhotra (1986)]. La méthode BET a également été utilisée pour déterminer la surface spécifique des CVSS avec et sans particules imbrûlées (CVSS* cf. partie II.2). Comme dit précédemment, les CVSS* ont une valeur de PAF faible et aucun changement significatif n'a été remarqué dans leur analyse minéralogique

(Figure B3- 5) par rapport aux CVSS. Les valeurs de surface spécifique obtenues par BET sont respectivement de 17,57 et 2,20 m²/g pour CVSS et les CVSS*. Cette différence de surface spécifique mesurée par BET souligne l'effet des particules de carbone imbrûlées qui pourraient donc affecter l'adsorption de gaz.

En ce qui concerne la masse volumique réelle (Mv), les valeurs rapportées dans la littérature varient sur une plage assez large en fonction de la source du charbon et de la teneur en oxydes des cendres volantes [Ramezaniapour (2014), Moreno et al. (2005)]. Les valeurs de Mv mesurées pour les CVSS correspondent bien avec celles obtenues pour les cendres volantes de charbon sous-bitumineux ou bitumineux (1,90 à 2,96 g / cm³) [Ramezaniapour (2014), Yeboah et al. (2014), Berry and Malhotra (1986)].

D'après ces observations sur les caractéristiques physiques, on peut constater que la différence principale entre les CVSS et les cendres volantes de charbon pulvérisé normalisées réside dans la valeur de perte au feu, un paramètre qui affecte à son tour la valeur de surface spécifique (BET notamment), ainsi que la distribution granulométrique des particules.

III. Les CVSS dans les pâtes et mortiers de ciment

III.1.1. Propriétés aux états frais et durcissant

Avant le coulage des éprouvettes, la maniabilité de mortiers composés de 75% de ciment Portland CEM I 52,5 N et 25% de cendres volantes a été évaluée en mesurant le temps d'écoulement au maniabilimètre LCL selon la norme NF P 15-437 [1987]. L'ouvrabilité est définie comme étant la capacité d'un mélange à son écoulement en vibration : plus le temps d'écoulement est élevé, moins l'ouvrabilité est bonne. La Figure B3- 7 rapporte les temps d'écoulement obtenus pour les mélanges suivants :

- 100% CEM I 52,5 N,
- 75% CEM I 52,5 N + 25% CVSS,
- 75% CEM I 52,5 N + 25% CPG,
- et 75% CEM I 52,5 N + 25% CP.

Il est généralement observé qu'une substitution partielle du ciment Portland par des cendres volantes dans des mélanges de béton ou de mortier améliore l'ouvrabilité en réduisant la demande en eau [Yu et al. (2012)]. Cet effet dépend de la qualité des cendres volantes et de la quantité de ciment remplacé [Yu et al. (2012), Owens (1979)], il peut être expliqué par trois mécanismes: l'adsorption des fines particules de cendres volantes sur les grains de ciment empêchant la formation de floes de particules piégeant de l'eau; la forme sphérique et une surface lisse des particules de cendres volantes qui réduisent le frottement entre les particules et l'effet de tassement des particules avec des particules de cendres volantes qui remplissent les vides [Malhotra and Mehta (2012)].

Les résultats de maniabilité obtenus ici dépendent du type de cendres volantes utilisé en complément du ciment. En accord avec la bibliographie et les résultats de caractérisation

observés, le mortier contenant 25% CP montre une amélioration de la maniabilité avec le meilleur temps d'écoulement (2,5 secondes) [Ramezani pour (2014), Malhotra and Mehta (2012), Jiang and Malhotra (2000)]. Le mortier de référence et le mortier contenant 25% CPG ont le même temps d'écoulement (5 secondes) tandis que le mortier préparé avec 25% CVSS a le temps d'écoulement le plus élevé (13 secondes).

Ces différences pourraient s'expliquer directement par la forme et la taille des particules de cendres volantes mais aussi indirectement avec la teneur en imbrûlés qui influe sur ces paramètres. Comme observé dans le Tableau B3- 2, les CVSS ont la plus forte PAF (27,9%), justifiant un plus grand nombre de particules de carbone imbrûlées dans le mortier, ce qui pourrait favoriser l'absorption de l'eau dans leur porosité interne supérieure. Les cendres CPG ont une valeur inférieure de PAF (19,3%), mais encore relativement élevé par rapport aux cendres normalisées CP (3,2%).

L'ouvrabilité du mortier préparé avec CPG est, cependant, tout à fait acceptable car semblable à celle du mortier de référence. L'effet limité des particules de carbone imbrûlées sur la maniabilité dans ce cas pourrait être expliquée par la forme et la taille des particules. En effet, les cendres CPG ont de nombreuses petites particules sphériques (voir Tableau B3- 2 et Figure B3- 6), conduisant à un effet positif sur la maniabilité et limitant ainsi les effets négatifs dus à la présence de particules de carbone imbrûlées.

Contrairement aux autres cendres volantes, les particules de CVSS ont tendance à être plus grandes (Tableau B3- 2) et de formes irrégulières (Figure B3- 6), ajouté à cela le volume élevé d'imbrûlés qui dégrade d'autant plus la maniabilité du mortier.

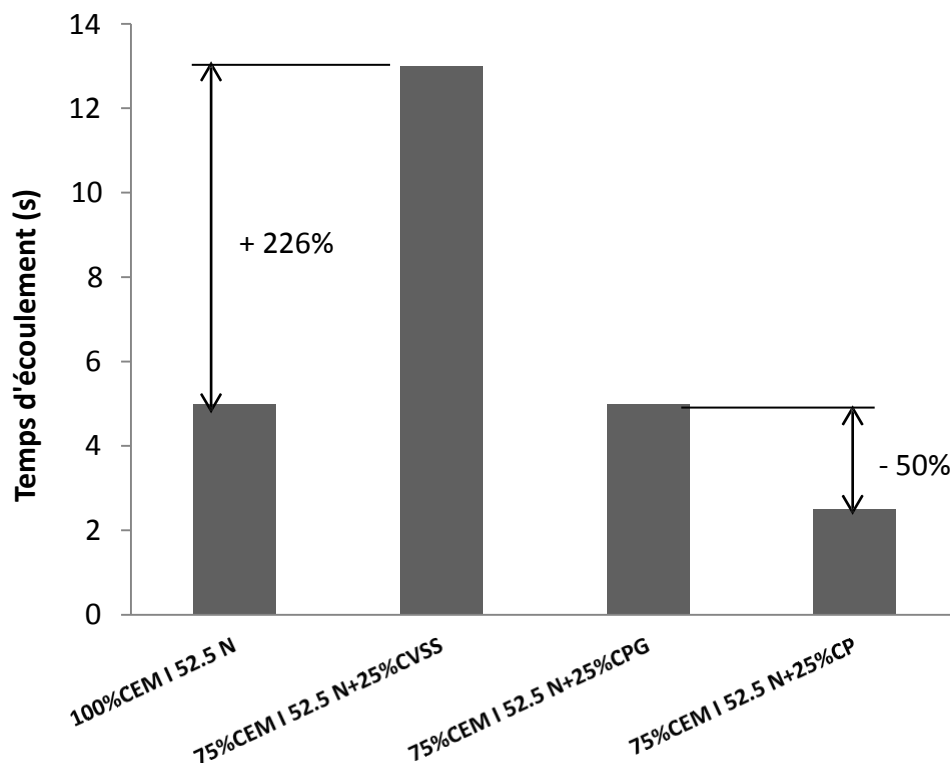


Figure B3- 7 : Temps d'écoulement au maniabilimètre LCL de mortiers contenant 25% de cendres volantes

Pour aller plus loin dans la compréhension des résultats de maniabilité, une analyse granulomorphologique a été effectuée sur les différentes cendres volantes, afin de fournir plus d'informations sur la présence et la concentration de particules sphériques. Cette méthode utilise un microscope optique couplé à un logiciel d'analyse d'images pour générer des informations concernant les tailles et formes de particules. Pour les essais, une masse constante (environ 3 mg) de chacune des cendres volantes a été analysée, ce qui justifie que le nombre de particules analysé pour chaque échantillon n'a pas été le même car cela va dépendre de la densité apparente des particules.

La Figure B3- 8 représente le paramètre de circularité en fonction du diamètre des différentes particules de chacune des cendres volantes ainsi que leur distribution granulométrique en nombre de particules. La circularité est définie comme étant le rapport du périmètre réel équivalent au périmètre d'une particule, où le périmètre équivalent est le périmètre d'un disque ayant la même surface que la particule (cf. Chapitre B-1 : Méthodes Partie Granulomorphologie). La Figure B3- 9 représente la fréquence cumulée de la population par rapport à la circularité pour les différentes cendres volantes.

On peut voir à partir des graphiques de la circularité en fonction du diamètre des particules (Figure B3- 8) que les cendres CP semblent être plus sphériques que les CVSS et les CPG, avec moins de particules ayant une circularité inférieure à 0,90 (moins de particules angulaires). De plus, les particules plus grandes semblent être moins sphériques et on remarque que les points ont une tendance à se décaler vers la droite du graphique (vers les plus grands diamètres) lorsque la circularité diminue.

Les résultats de fréquence cumulée des populations montrent qu'une proportion plus élevée de particules CP présentent une circularité allant de 0,95 à 1,00, ce qui signifie qu'elles sont proches d'une forme sphérique. Il y a pour les cendres CP, CPG et CVSS respectivement 68,4%, 60,2%, 46,8% de particules avec une circularité entre 0.95 et 1. La différence de morphologie observée, notamment du paramètre de circularité, entre les trois cendres volantes testées pourrait être une explication raisonnable à l'augmentation du temps d'écoulement lors de l'utilisation CVSS (en plus de la teneur en imbrûlés). Ces résultats sont de plus en accord avec les observations d'analyse au MEB.

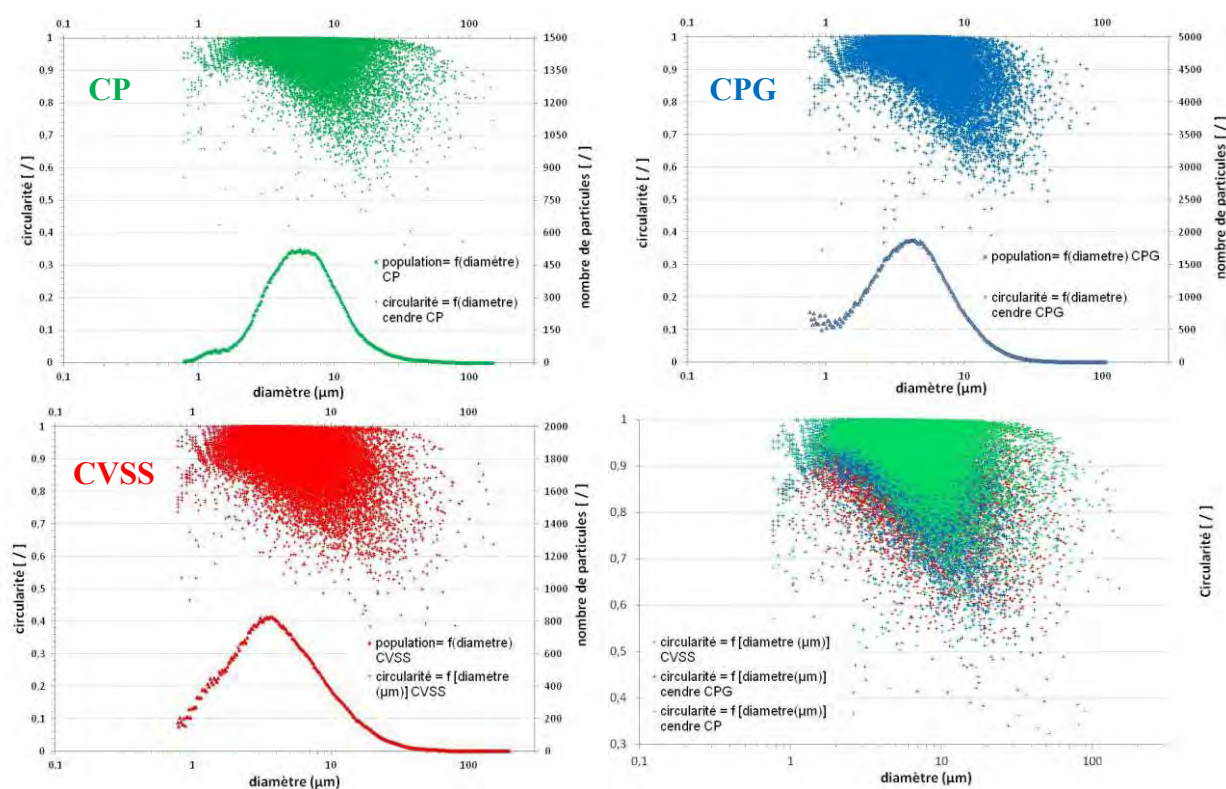


Figure B3- 8 : Circularité versus diamètre des particules (ronds) et distribution de particules en nombre (triangles) des cendres étudiées par granulomorphologie (CVSS en rouge, CPG en bleu et CP en vert)

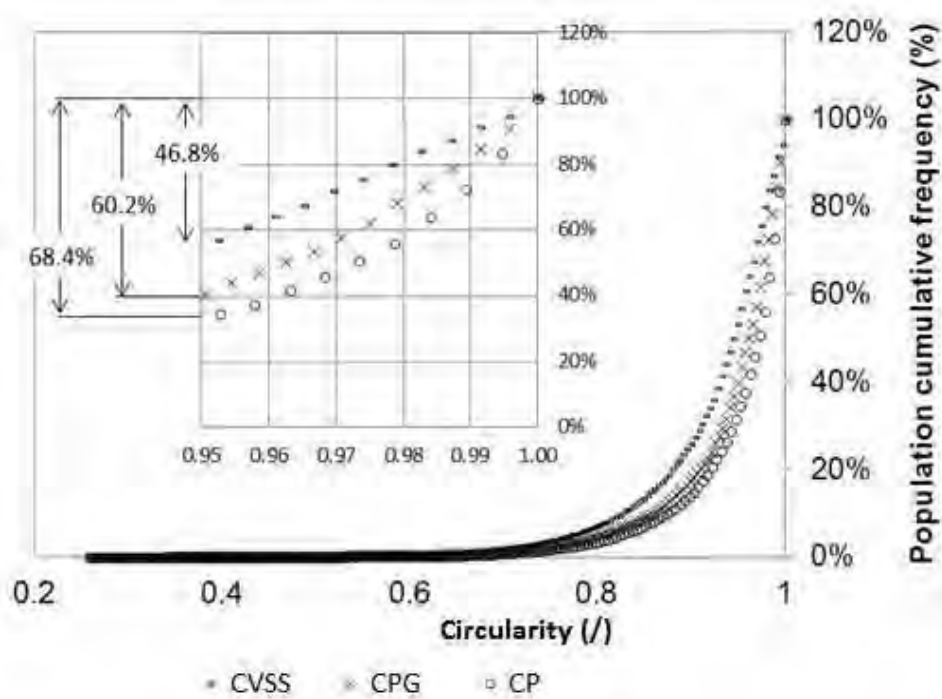


Figure B3- 9 : Population en fréquence cumulée versus circularité pour les cendres volantes testées

Les observations précédentes sur la maniabilité des mortiers vont dans le sens des mesures de temps de prise normalisés réalisées sur des pâtes de ciment Portland / cendres volantes selon la norme NF EN 196-3 [2005]. On peut voir dans le Tableau B3- 3 que les temps de prise des pâtes de ciment avec 25% de cendres volantes sont supérieurs à la référence (ciment Portland CEM I 52,5 N). La pâte de ciment à base CPG respecte de justesse les exigences réglementaires en termes de temps de prise [EN 450-1 (2012)] (il ne doit pas être plus de deux fois supérieurs au temps de la pâte de référence avec 100% du ciment d'essai). Néanmoins on constate un dépassement de 18 minutes pour la pâte de ciment à base de CVSS. Ces résultats peuvent être expliqués par des mécanismes différents [Coutand et al. (2006)] :

- un effet de dilution du ciment étant donné que les pâtes contiennent 25% de ciment en moins que la référence, ce qui entraîne une diminution de la quantité d'hydrates formés dans les premières heures;
- une augmentation du rapport E/C (consistance normalisée) en raison de la forte demande en eau, connu pour avoir un effet sur le temps de prise;
- un effet nocif des cendres volantes elles-mêmes lié à la présence d'éléments mineurs (tels que Zn, P, ...) ou des particules de carbone imbrûlées perturbant l'hydratation du ciment [Arliguie et al. (1982)].

Tableau B3- 3 : Consistance normalisée (en E/C) et temps de prise sur des pâtes de ciment contenant 25% de cendres volantes en comparaison avec une référence contenant 100% de CEM I 52.5 N

Mélanges	E/C	Temps de prise (h)	limite règlementaire de la NFEN450-1(h)[2012]
CEM I 52.5 N	0.31	2.4	4.8 (2xReference value)
75%CEM I 52.5 N+25%CVSS	0.39	5.1	
75%CEMI52.5N+25%CPG	0.37	4.7	

III.1.2. Propriétés à l'état durci

La Figure B3- 10 présente les résultats de résistance en compression à 7 et 28 jours sous forme d'indice d'activité (IA). Cet indice est défini comme étant le rapport de la résistance en compression du mortier à base de cendres volantes (75% CEM I 52,5 N + 25% CVSS ou 25% CPG) sur celle du mortier de référence (100% CEMI 52,5 N) à une échéance donnée.

On peut observer que les valeurs de l'IA (à 7 et 28 jours) sont plus élevées que la valeur minimale requise à 28 jours par la norme européenne NF EN 450-1 (à savoir 75%) [2012]. Le remplacement de 25% du ciment par des CVSS ou CPG ne modifie pas de manière significative la résistance à la compression des mortiers même si la valeur de perte au feu de ces cendres volantes est élevée. Le développement accru de la résistance entre 7 et 28 jours dans les mortiers contenant des cendres volantes est attribuée à la réaction pouzzolanique provoquée par leur teneur en silice et alumine de la phase amorphe. La consommation de portlandite a été suivie par analyse thermo-gravimétrique (ATG) sur des pâtes (cf. chapitre B-1 : Procédures expérimentales) et les résultats présentés par la Figure B3- 11 confirment une activité pouzzolanique des CVSS. La formation de C-S-H et de calcite a été également

observée par cet essai (la carbonatation d'échantillons lors de leur préparation et/ou conservation peut expliquer la présence de calcite). En raison de leur nature pouzzolanique, les CVSS, comme les CP normalisées, réagissent avec la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) produite lors de l'hydratation du ciment résultant en une augmentation de la résistance à long terme [Ogawa et al. (1980), Wild and Khatib (1997)]. De plus le retard de prise observé à jeune âge (Tableau B3- 3) ne semble pas avoir un effet significatif sur la résistance à long terme. L'IA mesurée à 90 jours sur des mortiers à base de CVSS atteint même une valeur de 0,97 (Résultats non présentés dans ce chapitre).

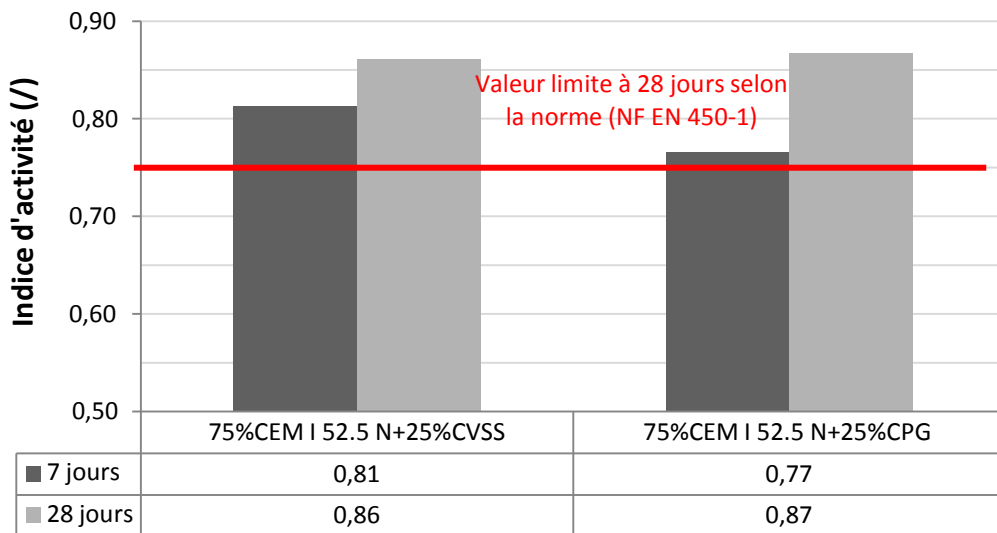


Figure B3- 10 : Indice d'activité (IA) à 7 et 28 jours de mortiers contenant 25% de cendres volantes (la ligne rouge correspond au minimum requis à 28 jours (0.75) prescrit par la norme NF EN 450-1 [2012])

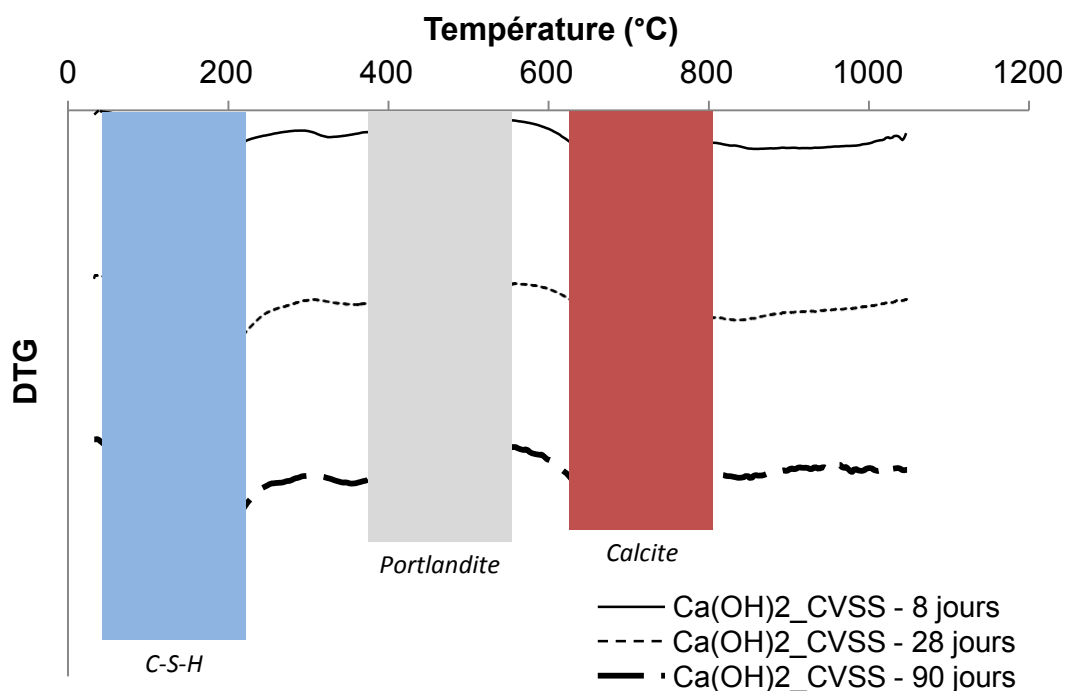


Figure B3- 11 : courbes DTG de pâtes Portlandite / CVSS après 8, 28 et 90 jours de cure endogène

CONCLUSION

Les objectifs de ce chapitre étaient de comparer les caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques des cendres volantes issues de chaudières Spreader Stoker et à Charbon Pulvérisé et de donner un aperçu de la maniabilité et des résistances mécaniques des mortiers à base de CVSS. Une meilleure compréhension des caractéristiques des particules de cendres volantes est en effet indispensable au développement des technologies à valeur ajoutée pour la valorisation de ces cendres volantes. Trois cendres volantes ont été étudiées, une issue du processus Spreader Stoker et deux du système à charbon pulvérisé.

On peut tirer des différentes analyses les conclusions suivantes:

- De même que les cendres volantes de charbon pulvérisé (classe F), les CVSS sont composées de silice, d'alumine et d'oxydes ferreux. Elles disposent d'une structure polyphasique cristallisée et d'une phase amorphe lui conférant une certaine réactivité pouzzolanique.
- Les CVSS sont en partie composées de particules sphériques, semblables à celles rencontrées dans les cendres volantes CP actuellement utilisés dans les ciments et les bétons. Cependant, cette cendre volante contient une grande quantité de particules de carbone imbrûlées, au-delà des prescriptions de la norme européenne NF EN 450-1.
- Les matrices à base de ciment contenant des CVSS ont dégradé les propriétés rhéologiques et entraîné un retard de prise, notamment en raison de la forte teneur en imbrûlés (en lien aussi avec la morphologie décrite dans ce chapitre).
- Les mortiers contenant des CVSS ont des propriétés mécaniques intéressantes avec un indice d'activité bien au-delà de la valeur minimale spécifiée par la norme NF EN 450-1, probablement en raison de son activité pouzzolanique significative. Des applications industrielles spécifiques sont donc à considérer pour ce sous-produit.

Enfin, il faut noter qu'une étude de la variabilité des CVSS était envisagée lors du démarrage de ce projet, étude portant sur les caractéristiques chimiques, représentées essentiellement sous forme de boxplots dans ce chapitre mais qui devrait être approfondie avec la réception d'échantillons physiques (conservés durant les 3 années de thèse sur site pour un envoi groupé) afin d'en avoir un suivi dans le temps. De même, les caractéristiques physiques comme la perte au feu et l'indice d'activité étaient essentiels pour un suivi de variabilité de ce genre de matériau, dont l'objectif était le montage d'un dossier permettant une dérogation de la norme [NF P 15 302 (2006)]. Cette étude n'a pas pu obtenir dans le cadre de cette thèse mais fera probablement l'objet d'un projet de post-doctorat.

PARTIE C : Valorisation des Cendres Volantes Spreader Stoker (CVSS) dans des matrices à base de ciment

Chapitre C-1 : Stabilisation des CVSS dans des matrices à base de ciment

Sommaire

I. Introduction.....	109
I.1. Objectifs.....	109
I.2. Démarche et stratégie d'étude	110
II. Résistances en compression mono axiale	111
II.1. Démarche adoptée pour les essais de résistance en compression.....	111
II.1. Influence du temps de malaxage sur les résistances en compression.....	112
II.2. Influence de la quantité de cendres sur les résistances en compression	113
II.3. Influence du remplacement de ciment par de la chaux éteinte ou du laitier broyé ..	114
II.4. Synthèse et choix de formulation.....	115
III. Caractérisation du comportement environnemental après stabilisation	116
III.1. Démarche adoptée, protocoles choisis et notations utilisées	116
III.2. Les CVSS vis-à-vis des seuils de l'Arrêté Ministériel du 28/10/2010.....	117
III.3. Résultats des essais	119
III.3.1. Influence de la quantité de CVSS et du type d'essai sur la lixiviation après stabilisation	119
III.3.2. Influence de l'âge des corps d'épreuve et du remplacement de ciment par du laitier sur la lixiviation après stabilisation.....	124
III.3.3. Synthèse des résultats de lixiviation	127
III.4. Les éléments problématiques en termes de dépassement du seuil réglementaire ..	129
III.4.1. Cas du baryum	129
III.4.2. Cas du chrome	130
III.4.3. Cas du molybdène.....	131
III.4.4. Cas du sélénium	132
III.4.5. Cas des sulfates.....	133
III.5. Approche économique (Etude des coûts)	134
IV. Bilan et perspectives	135

I. Introduction

La stratégie de valorisation des cendres de la Réunion prévoit une utilisation à forte valeur ajoutée, en fabriquant des ciments qui pourraient être commercialisés pour les applications de construction sur l'île. En attendant cette valorisation, les cendres issues des centrales thermiques du Gol (CTG) et du Bois Rouge (CTBR) sont envoyées en centres d'enfouissement aussi appelés « Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux » (ISDND). Compte tenu des quantités très importantes qui sont produites annuellement (environ 50 000 tonnes/an/centrale), il semble essentiel de trouver une voie complémentaire de valorisation pouvant éventuellement être mise en œuvre à court terme.

Une solution alternative intéressante à court terme et moins ambitieuse est la stabilisation de grandes quantités de CVSS par de faibles taux de liants hydrauliques. Les cendres pourraient ainsi être réutilisées dans des mélanges de comblement ou des blocs pour du remplissage de carrière, avec une problématique et un objectif de respect des seuils réglementaires sur le relargage par lixiviation (notamment les métaux lourds). Ces dispositions réglementaires sont l'objet de l'annexe II de l'Arrêté Ministériel du 18 Octobre 2010, relatif au classement en déchets inertes [Arrêté Ministériel (2010)]. Les objectifs de cette étude, la démarche adoptée et des précisions sur l'Arrêté Ministériel en question, sont donc abordés dans la suite de ce chapitre.

I.1. Objectifs

L'objectif de cette étude est de proposer une voie de valorisation viable des cendres volantes Spreader Stoker, plus rapide à mettre en œuvre qu'une valorisation dans la fabrication de ciments composés.

Le scénario envisagé ici est la création de blocs qui seront envoyés en carrière. Compte tenu de ce scénario, les formulations à base de CVSS proposées devront respecter les critères suivants :

- avoir une résistance assez élevée et une prise assez rapide pour permettre à ces blocs d'être manutentionnés et transportés à cause du peu d'espace de stockage des blocs sur le site de fabrication ;
- avoir un taux de cendres le plus élevé possible afin d'en valoriser un maximum, tout en respectant les objectifs techniques et environnementaux ;
- avoir un faible coût, ce qui implique que le choix des matériaux utilisés pour la stabilisation sera limité et qu'il faudra par exemple procéder à des mélanges ternaires simples ;
- respecter les seuils réglementaires de l'Arrêté Ministériel du 28 octobre 2010 [Arrêté Ministériel (2010)] qui impose un relargage limité pour certains éléments traces, métaux lourds, ainsi que des valeurs limites à respecter pour les chlorures, fluorures, sulfates et autres paramètres chimiques.

La combinaison de l'ensemble de ces critères rend difficile la mise au point d'une formulation. En effet, le respect des seuils réglementaires (critère le plus contraignant) n'est

pas compatible avec un taux de cendres élevé, une fluidité adéquate et de bonnes résistances mécaniques à court terme. Il semble alors nécessaire d'être plus souple sur certains critères comme limiter le taux d'incorporation de cendres volantes mais qui, en contrepartie, implique notamment une augmentation des coûts.

I.2. Démarche et stratégie d'étude

La stratégie d'étude du projet a principalement consisté à réaliser :

- la caractérisation de la cendre CTGA considérée comme déchet et des sous-produits utilisés. Elle a été effectuée en complément d'une étude réalisée en amont de ce projet [Sow et al (2012)]. Les résultats de cette caractérisation sont présentés au chapitre B-2.
- La stabilisation par liant hydraulique de cette cendre et l'évaluation des résistances mécaniques des produits solidifiés :
 - coulage de plusieurs types de mélanges,
 - réalisation d'essais de compression à 4 échéances (2,7, 28 et 90 jours).

Cette étape a permis de choisir certains mélanges afin de satisfaire un critère mécanique minimum de 2 MPa à jeune âge [hot et al. (2014), hot et al (2016)].

- Plusieurs tests de lixiviation ont été réalisés afin de tenir compte des différents scénarii envisageables :
 - Sur le déchet stabilisé massif (monolithe), selon la Norme Française X31-211 [NF X31-211 (2012)]. Ce test a été choisi car il permet de simuler l'objet final (bloc) contenant la cendre.
 - Sur le déchet stabilisé au liant qui a été broyé en suivant la Norme Européenne EN 12457-2 [NF EN 12457-2 (2002)]. Cette option permet de se rapprocher de l'arrêté ministériel du 28/10/10, qui correspond à la fin de vie du produit stabilisé. En effet, les éprouvettes subissent une réduction granulaire importante (diamètre maximal de 4 mm) et ne sont donc pas évaluées d'un point de vue environnemental dans leur état final d'utilisation, à savoir des blocs solides. Un tel essai permet davantage de simuler le comportement en fin de vie d'un matériau initialement sous forme monolithe, i.e. après démolition et éventuellement mise en décharge.
 - Sur le déchet stabilisé broyé et soumis à un essai de carbonatation accéléré. Compte tenu de la forme granulaire, l'essai utilisé est également l'EN 12457-2. Cet essai permet de simuler un vieillissement à très long terme du déchet stabilisé puisque ce dernier aura subi une carbonatation totale.

II. Résistances en compression mono axiale

II.1. Démarche adoptée pour les essais de résistance en compression

Il était nécessaire, pour cette étude, d'évaluer les résistances mécaniques des cendres stabilisées car les résistances joueront un rôle indirect dans le relargage lors d'une lixiviation. Afin de couvrir un large domaine de formulation en peu de temps, trois genres de mélanges ont été réalisés (synthétisés dans le tableau C1-1) :

- *CTGA_CEM II/A-P en faisant varier le pourcentage de CTGA* de 50 à 90%. Il faut rappeler que le CEM II/A-P est un ciment composé contenant 15% de pouzzolane naturelle, ce qui n'en fait pas forcément un choix idéal puisque les cendres seront en concurrence directe avec la pouzzolane. Cependant, le CEM II/A-P reste le ciment commercialisé sur l'île de la Réunion qui se rapproche le plus d'un CEM I.
- *70%CTGA_20% Laitier broyé_10%CEM II/A-P* : une seule formulation a été étudiée pour cette composition. Elle a été choisie en se basant sur des essais préliminaires qui avaient permis de montrer que le remplacement de ciment par du laitier avait permis de conserver un durcissement rapide sur plusieurs mélanges. Il s'est avéré que le meilleur compromis était de remplacer 20% de ciment par du laitier dans un mélange avec 70% de CTGA. Cela permet ainsi d'étudier également l'aspect économique en limitant la quantité de ciment dans les mélanges (cf partie III.5 de ce chapitre).
- *70%CTGA_20% Chaux éteinte_10%CEM II/A-P* : cette formulation a été adoptée de la même manière que la précédente. Par rapport au mélange précédent, l'utilisation de chaux a pour avantage de fournir aux cendres un apport supplémentaire en portlandite pour les réactions pouzzolaniques. Etant donné que la pouzzolane présente dans le ciment peut être en concurrence avec la CTGA et provoquer une carence en portlandite pour les réactions pouzzolaniques, le choix de remplacer une partie du ciment par de la chaux a donc été dans le but d'activer les cendres. L'inconvénient ici est que le durcissement à court terme, essentiellement amené par le ciment, pourrait ne pas être suffisant pour obtenir la résistance visée à jeune âge ; en revanche, le durcissement à long terme pourrait être meilleur.

Tableau C1- 1: Récapitulatif des mélanges retenus pour les essais de résistance en compression

Nomenclature	% CTGA	% CEM II/A-P	% Chaux	% Laitier	E/L
50% CTGA	50	50	-	-	0,60
60% CTGA	60	40	-	-	0,60
70% CTGA	70	30	-	-	0,60
C-C-C	70	10	20	-	0,65
C-La-C	70	10	-	20	0,60
75% CTGA	75	25	-	-	0,60
80% CTGA	80	20	-	-	0,65
85% CTGA	85	15	-	-	0,65
90% CTGA	90	10	-	-	0,65

Les différents essais effectués (résistances en compression et caractérisation du comportement environnemental) sont explicités dans le chapitre B1 partie II.

Il faudra aussi noter que les résistances du mélange 90% CTGA ne sont pas présentées car elles n'ont pas pu être mesurées (éprouvettes trop fragiles).

II.1. Influence du temps de malaxage sur les résistances en compression

Durant la fabrication des mélanges, on a pu observer que la CTGA avait tendance à « absorber » de l'eau au début du malaxage, ne permettant pas d'homogénéiser la pâte, comme si l'eau de gâchage était insuffisante. Cependant, en prolongeant ce malaxage, l'obtention d'une pâte beaucoup plus homogène et permettant sa mise en place dans les moules a donné l'impression que les cendres libéraient une partie de l'eau piégée initialement.

Afin de vérifier ces « impressions » expérimentales et de les quantifier, l'influence de la durée de malaxage a été étudiée en effectuant **un malaxage « court » d'une durée de 2 minutes 30 secondes** et **un malaxage « long » de 4 minutes**. Seul le mélange 70% CTGA a été étudié. Les performances mécaniques obtenues à différentes échéances sont présentées sur la Figure C1- 1. L'écart type a été calculé sur une base de 9 éprouvettes testées.

On note que la durée de malaxage a un effet non négligeable sur les résistances à court terme même si cette différence a tendance à s'estomper à long terme. En effet, en prolongeant le malaxage de 1 minute 30s, on passe respectivement de 49% de gain en résistance moyenne à 6% de gain, aux échéances de 2 jours et 90 jours

L'étude de cette influence pourrait être approfondie en perspective afin de déterminer un optimum de durée de malaxage.

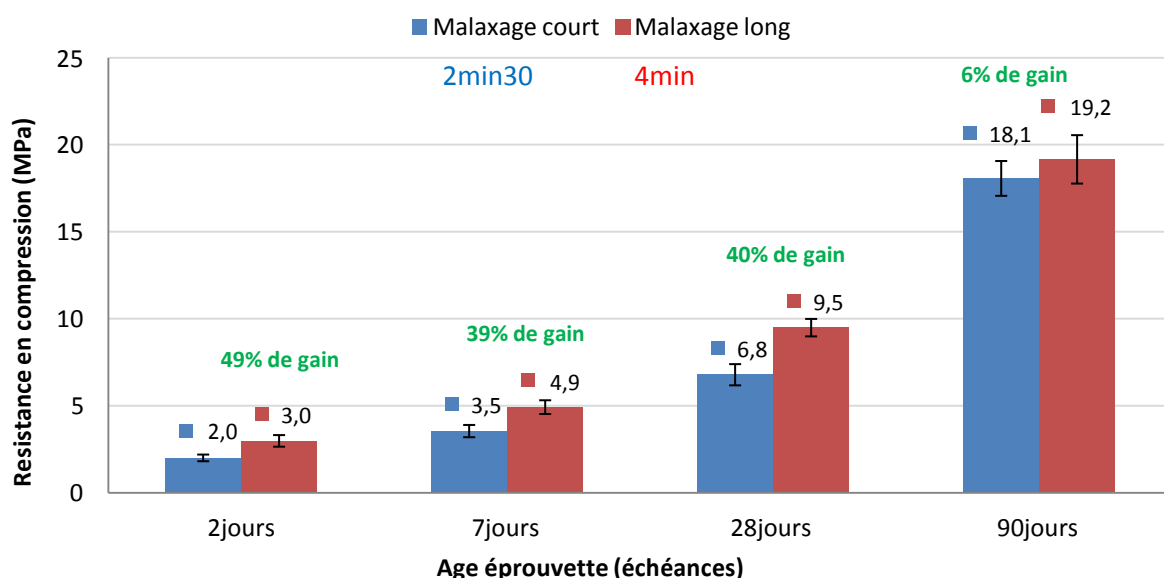


Figure C1- 1 : Influence du temps de malaxage sur les résistances en compression (MPa) d'un mélange 70% CTGA après 2, 7, 28 et 90 jours de cure endogène

II.2. Influence de la quantité de cendres sur les résistances en compression

La Figure C1- 2 met en évidence l'influence de la quantité de cendres volantes dans les mélanges dont le liant est constitué de ciment seul.

On note que :

- Les résistances en compression ainsi que les cinétiques de durcissement diminuent logiquement en fonction de l'augmentation du taux de cendres volantes.
- Les objectifs de résistance en compression, 2 MPa à 2 jours, sont atteints pour les mélanges jusqu'à 75% de CTGA. Cela est aussi dû au fait qu'à partir de 80% de CTGA, le rapport E/L a dû être augmenté à 0,65 au lieu de 0,6 pour pouvoir mettre en place le mélanges dans le moule.

Si on considère à court terme l'échéance de 7 jours, qui correspondrait à une durée de stockage possible sur le site de coulage, on pourrait même utiliser jusqu'à 80% de CTGA pour 20% de ciment.

L'avantage à utiliser du ciment seul est principalement l'obtention de résistances en compression importantes à court terme, pour une quantité relativement élevée de CTGA, respectant l'objectif mécanique placé à 2 MPa. Cependant, une quantité plus faible de ciment fournira d'autant moins de portlandite aux additions lors de son hydratation, ne permettant pas d'exploiter le caractère pouzzolanique de la CTGA.

On peut voir sur la Figure C1- 3 la baisse importante du gain de résistance accompagnant la réduction de ciment.

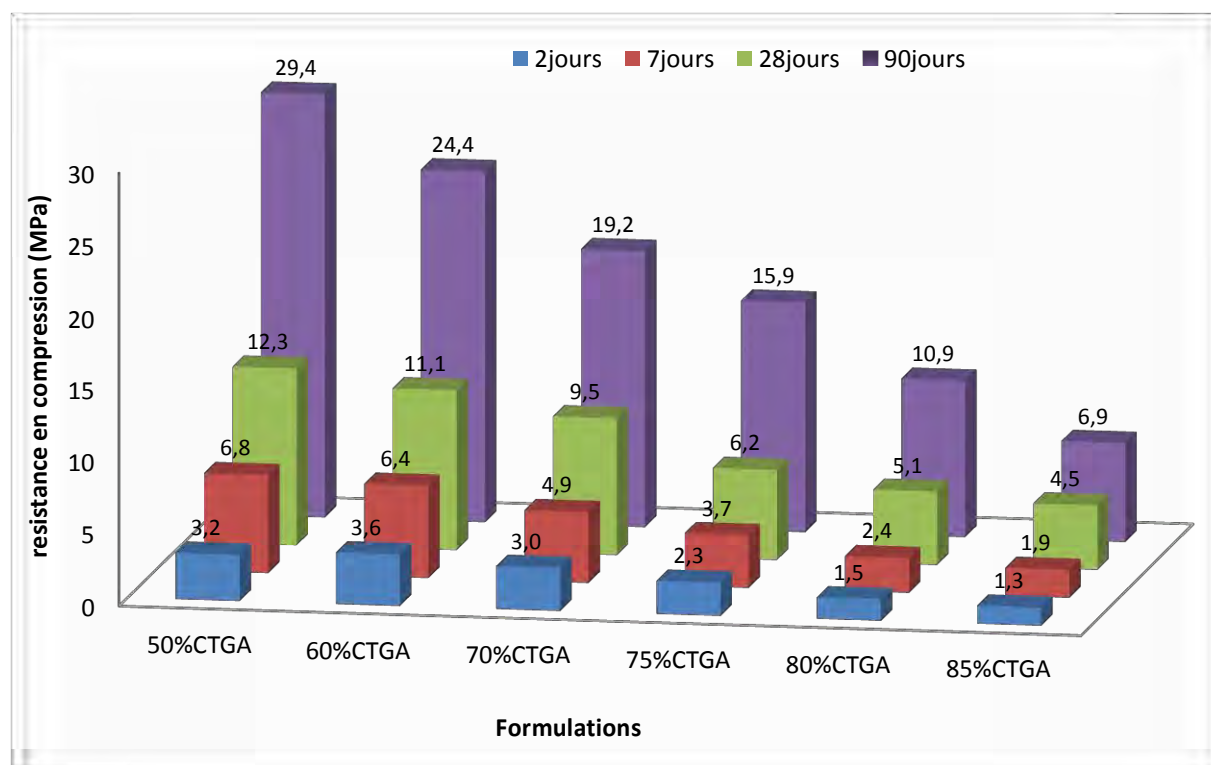


Figure C1- 2 : Influence du % de CTGA sur les résistances en compression (MPa) des mélanges après 2, 7, 28, et 90 jours de cure endogène

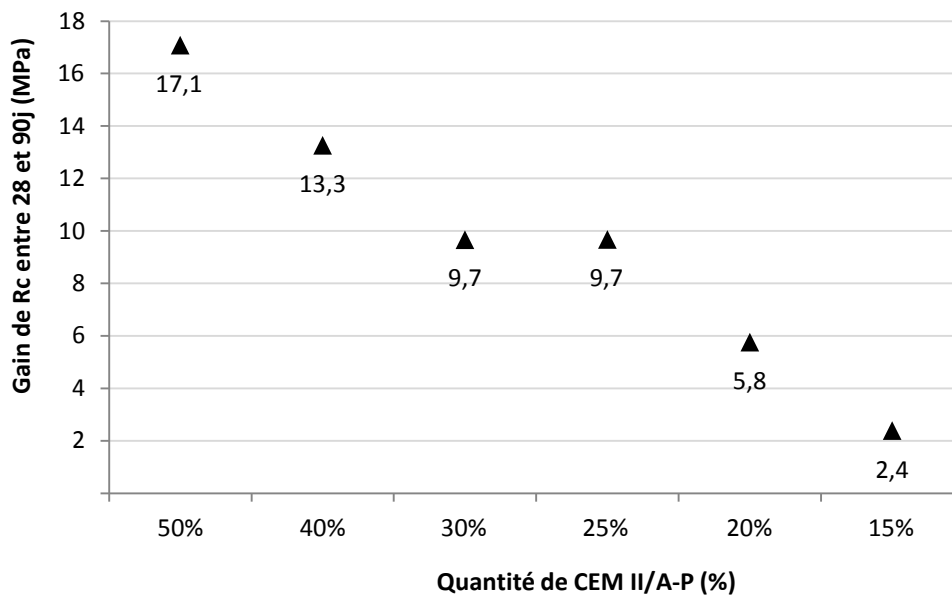


Figure C1- 3 : Gains de résistance en compression en MPa, entre 28 et 90 jours, en fonction de la quantité de CEM II/A-P

II.3. Influence du remplacement de ciment par de la chaux éteinte ou du laitier broyé

La Figure C1- 4 présentent les résultats mécaniques obtenus pour les 3 mélanges contenant 70% de CTGA mais avec un remplacement de 20% (sur les 30% initiaux) du ciment par du laitier broyé ou de la chaux. On note que le mélange avec laitier C-La-C présente des résultats intéressants avec des résistances à 7 et 28 jours plus élevées que celles d'un mélange avec la même quantité de cendres + du ciment seul comme liant (70% CTGA_30% CEMII/A-P). Le laitier étant un liant hydraulique latent, ce phénomène pourrait s'expliquer par la finesse des particules des cendres volantes, qui serviraient donc de site de germination au laitier provoquant un durcissement de la microstructure.

Les faibles résistances à 2 et 7 jours des mélanges contenant de la chaux restent en-dessous des critères visés. Ces résultats à court terme s'expliquent, d'une part, par le fait que les cendres et la chaux n'ont pas encore apporté de résistance car les réactions pouzzolaniques démarrent plus tardivement, mais aussi par le fait que le rapport E/L du mélanges avec de la chaux est à 0,65 au lieu de 0,6 (voir Tableau C1- 1). C'est ce qui expliquera par la suite l'abandon de ce mélange pour les autres essais, même si sur le long terme (dès 90 jours), grâce notamment aux réactions pouzzolaniques avec les cendres, le retard commence à être rattrapé vis-à-vis du mélange au ciment. De plus, on obtient même une résistance en compression moyenne supérieure à celle du mélange au laitier.

Cependant, le développement des résistances pour les mélanges au laitier ne progresse pas ou très peu entre 28 et 90 jours. Cela est probablement dû au fait que les cendres ainsi que la pouzzolane contenue dans le ciment CEM II/A-P, ont consommé rapidement la portlandite

produite lors de l'hydratation du clinker. En effet, le ciment utilisé contient environ 15% de pouzzolane et 85% de clinker. L'hypothèse est donc que la quantité de portlandite disponible (produite par 10% de CEM II/A-P, soit environ $85\% \times 10\% = 8,5\%$ de clinker dans le mélange pour 70% de CTGA et 1,5% de pouzzolane) devient insuffisante pour faire perdurer les réactions pouzzolaniques qui semblent infructueuses au-delà de 28 jours.

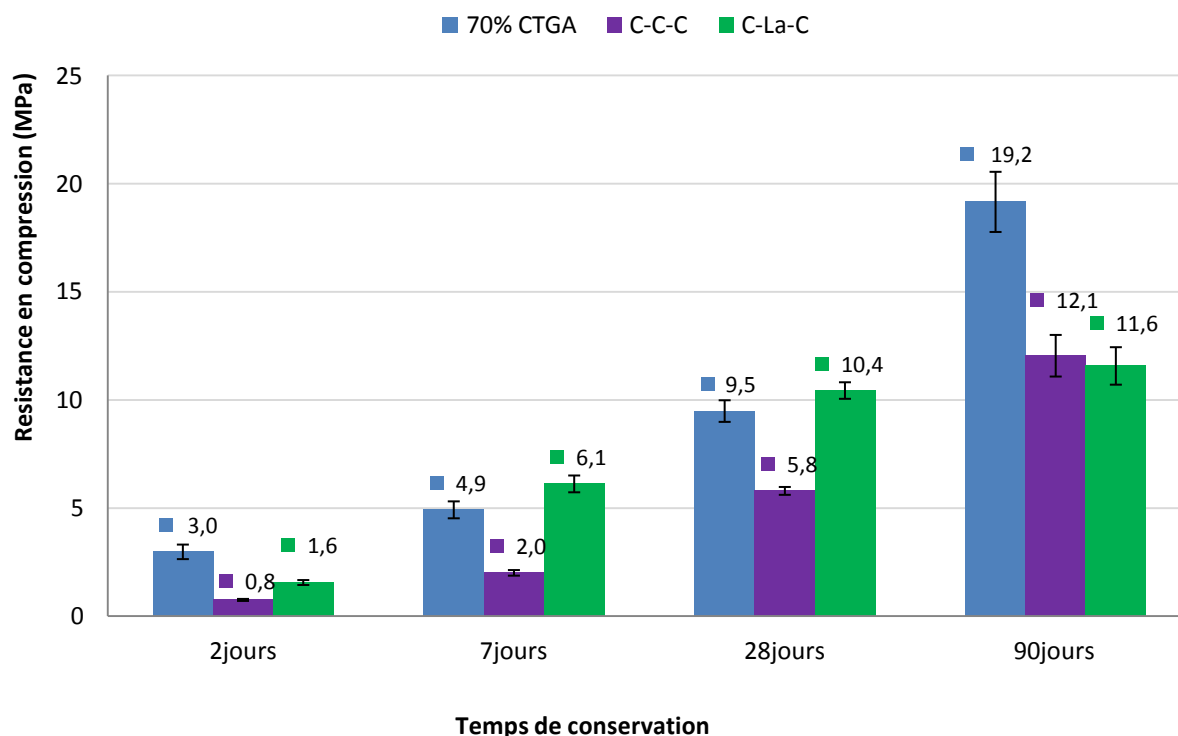


Figure C1- 4: Résistances en compression des produits stabilisés à 2, 7, 28 et 90 jours pour les mélanges à 70% de cendres avec 30% de ciment (70% CTGA), 20% de chaux et 10% de ciment (C-C-C) et 20% de laitier et 10% de ciment (C-La-C)

II.4. Synthèse et choix de formulation

La Figure C1- 5 donne une vue globale des résultats obtenus en compression mono axiale des mélanges fabriqués en fonction du pourcentage de CTGA dans les mélanges. On retiendra que les résistances obtenues à court terme sont satisfaisantes pour l'utilisation prévue de ces mélanges même pour des mélanges allant jusqu'à 80% de CTGA si on considère les résultats à 7 jours.

Les résultats de résistances en compression nous auront donc permis de faire quelques choix préliminaires, de mélanges sur lesquels seront effectués des essais de lixiviation pour la caractérisation environnementale de la CTGA stabilisée. Compte tenu des résultats obtenus, seuls les 4 mélanges suivants seront étudiés pour la lixiviation des mélanges stabilisés : 60%CTGA, 70%CTGA, C-La-C et 80%CTGA. Ces différents mélanges permettront ainsi d'observer :

- l'influence du pourcentage de cendres (60%, 70% ou 80%), puisque même les mélanges jusqu'à 80% de CTGA répondent au critère mécanique imposé si on considère les résultats à 7 jours ;
- l'effet du remplacement de ciment par du laitier pour un même taux de cendre de 70%.

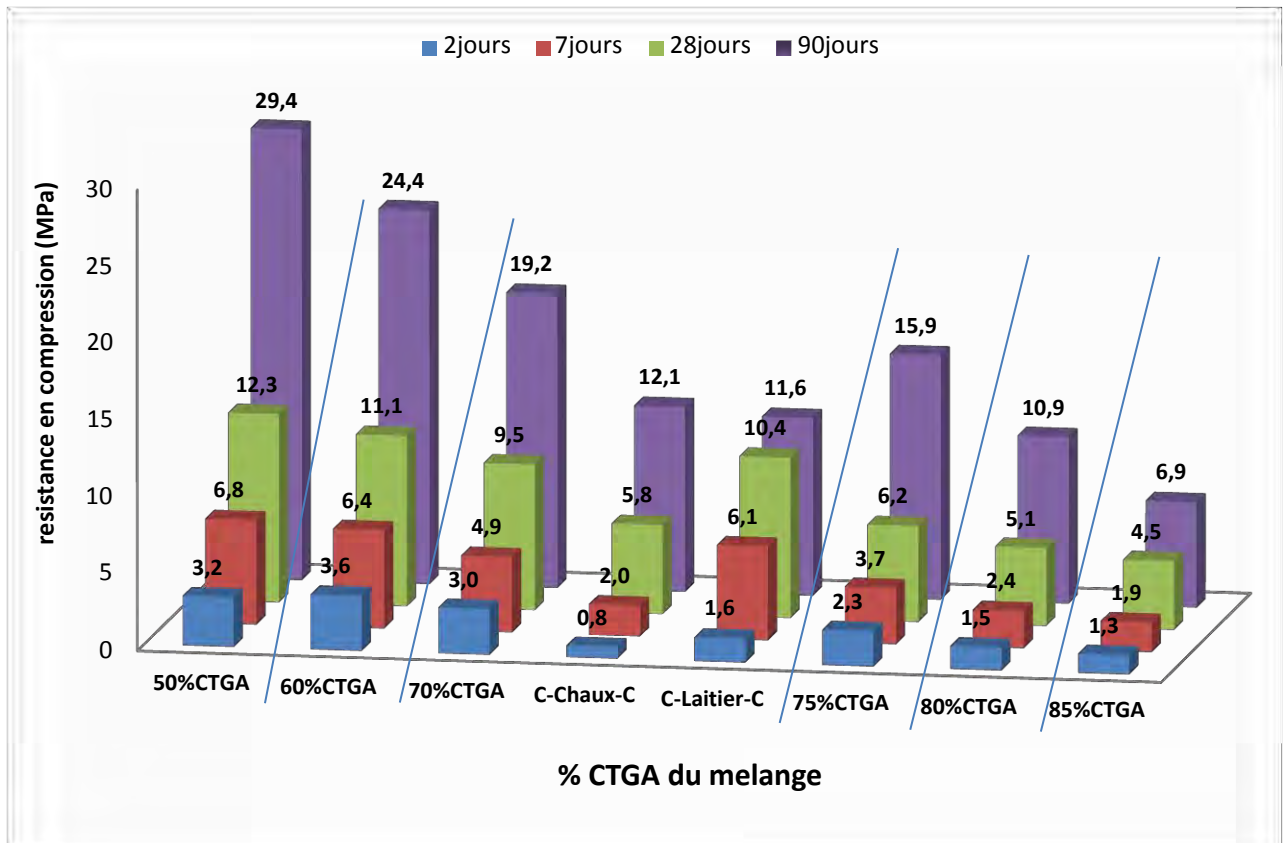


Figure C1- 5 : Résistance en compression des mélanges après 2, 7, 28 et 90 jours de cure endogène

III. Caractérisation du comportement environnemental après stabilisation

III.1. Démarche adoptée, protocoles choisis et notations utilisées

La caractérisation du comportement environnemental a été effectuée à l'aide d'essais de lixiviation, qui consistent à mettre en contact le matériau étudié dans une solution (eau ultra-pure dans nos protocoles) sous agitation pendant un temps donné (24h pour nos protocoles, cf. Chapitre B-1). Pour nos essais, nous avons procédé comme suit :

- **La lixiviation sur les éprouvettes monolithiques selon la norme NF X31-211** a été étudiée de la façon suivante :
 - les mélanges ont été lixiviés à 28 jours pour faire un suivi du relargage en fonction de la quantité de CTGA dans les blocs ou du type de liant.

- Seuls les mélanges 70% CTGA et C-La-C ont été lixiviés à différentes échéances (2, 7 et 28 jours) afin de suivre également le relargage en fonction du temps, suite aux différences de comportement des deux liants à jeune âge.
- **La lixiviation sur les mélanges sous forme granulaires (éprouvettes initialement monolithiques broyées pour l'essai) selon la norme EN 12457-2** a été faite à 28 jours pour tous les mélanges retenus.
- **Enfin pour la lixiviation sur les corps d'essais carbonatés**, nous avons rajouté le mélange 50%CTGA aux choix précédents car il nous permettrait de confirmer que l'essai était probablement très (voire trop) défavorable, en cas de relargage excessif. Pour rappel, l'échéance de cet essai est à 45 jours de cure endogène suivie de 45 jours dans une enceinte de carbonatation accélérée (échéance notée 45+45 jours).

Afin de tenir compte des paramètres nécessaires aux tests de lixiviation, les notations utilisées sont celles utilisées précédemment additionnées des notations suivantes :

- « **M.** » = Monolithe pour la norme NF X31-211,
- « **Granu.** » = Etat granulaire pour la norme EN 12457-2,
- « **Carbo.** » = Eprouvette carbonatée avant d'appliquer la norme EN 12547-2.
- Pour les mélanges étudiés dans le temps, **l'âge de l'éprouvette** sera précisé par la notation « **2j** », « **7j** » ou « **28j** ».

Exemples : « **70% M. 2j** » correspond au mélange monolithe 70%CTGA à 2j

« **80% Granu.** » au mélange granulaire 80% CTGA

« **50% Carbo.** » au mélange carbonaté à 50% CTGA

« **C-La-C Granu.** » au mélange granulaire avec du laitier

III.2. Les CVSS vis-à-vis des seuils de l'Arrêté Ministériel du 28/10/2010

Dans un premier temps, nous avons étudié la lixiviation de la cendre seule, afin d'avoir une référence de comparaison avec les matériaux stabilisés par des liants.

Le Tableau C1- 2 présente les seuils de concentration admissible selon l'arrêté ministériel du 28 Octobre 2010 ainsi que les résultats de lixiviation des cendres obtenues avant le lancement de l'étude, qui nous ont été communiquées par l'entreprise CICM qui finance le projet. La partie gauche du tableau (« sur éluât »), précise les paramètres à analyser lors du test de lixiviation et les valeurs maximales à respecter. La partie droite du tableau (« sur produit brut »), concerne les paramètres à analyser sur le contenu total du déchet ainsi que les valeurs maximales à respecter.

Une analyse chimique d'un échantillon des cendres Spreader Stoker a été réalisée dans un second temps par un laboratoire extérieur (Société « Eurofins »), afin de vérifier toutes les valeurs des paramètres proposés dans l'arrêté. Le rapport d'analyse du laboratoire extérieur est disponible en Annexe C-1. Etant donné les résultats obtenus sur contenu total, nous nous sommes limités à l'analyse des seuils sur éluât pour les essais de lixiviation effectués après stabilisation des cendres. De plus, étant donné que les mesures de l'étude après stabilisation ont été effectuées par nos soins, nous avons mesuré au LMDC les valeurs des paramètres sur

éluât (tableau de gauche) afin de comparer nos résultats avec ceux communiqués par CICM et le laboratoire extérieur et ainsi de valider la démarche expérimentale employée.

Les résultats obtenus sur la CTGA (Tableau C1- 2) avant stabilisation montrent des dépassements de seuil pour la Fraction soluble (facteur 3), le molybdène (facteur 10), l'antimoine (facteur 3), le sélénium (facteur 4), les sulfates (facteur 8) et le carbone organique total (facteur 6). Pour ce dernier, il est tout de même spécifié, dans l'Arrêté [Arrêté Ministériel (2010)], qu'une valeur limite plus élevée peut être acceptée si la valeur limite sur éluât n'est pas dépassée, ce qui est le cas.

Les valeurs obtenues après stabilisation de la CTGA seront présentées par la suite (Partie III.3) sous forme de figures et tableaux qui mettront en évidence l'influence du pourcentage de cendres, du laitier, de l'âge des éprouvettes et de la carbonatation accélérée sur la lixiviation des éléments.

Tableau C1- 2: Seuils de concentrations limites (en mg/kg de masse sèche) pour la mise en décharge de déchets selon A.M. du 28/10/10 et données obtenues sur les cendres avant le lancement de l'étude

<u>Sur éluât :</u>			<u>Sur produit brut :</u>		
Eléments de référence	Arrêté Ministériel du 28/10/10 en mg/kg de m.s.	CTGA en mg/kg de m.s.	Eléments de référence	A.M. du 28/10/10 en mg/kg de m.s.	CTGA en mg/kg de m.s.
FS (Fraction Soluble)	4000	12373	COT	30 000	190000
Hg (Mercure)	0,01	<0,0010	Btex	6	<0,6
Ba (Baryum)	20	1,76	PCB	1	<0,3
Cu (Cuivre)	2	<0,05	Hc	500	27,30
Mo (Molybdène)	0,5	5,71	HAP	50	<1,10
Ni (Nickel)	0,4	0,005			
Pb (Plomb)	0,5	<0,05			
As (Arsenic)	0,5	0,39			
Sb (Antimoine)	0,06	0,18			
Cd (Cadmium)	0,04	<0,005			
Se (Sélénium)	0,1	0,40			
Zn (Zinc)	4	<0,50			
Cr ⁶⁺ (Chrome 6)	-	- Cr			
(Chrome total)	0,5	0,13			
F ⁻ (Fluorures)	10	6,83			
SO₄[*] (Sulfates)	1000	8067			
Chlorures	800	90,87			
COT (sur éluât)	500	<30			
Indice phénols	1				

***pH**

9,1*

III.3. Résultats des essais

III.3.1. Influence de la quantité de CVSS et du type d'essai sur la lixiviation après stabilisation

Les Figure C1- 6 Figure C1- 7 et Figure C1- 8 illustrent respectivement (sous forme de diagramme radar) les valeurs des essais effectués sur monolithes, sur mélanges granulaires et sur corps d'épreuves carbonatés. Ces valeurs sont représentées sous forme de ratios par rapport aux valeurs seuils respectives des différents éléments relevés (Ratio de l'élément x = valeur de relargage / valeur seuil limite), ce qui donne un tracé (en rouge) dont la valeur est égale à 1 correspondant aux valeurs seuils [Arrêté Ministériel (2010)].

Ainsi, pour les mélanges représentés, lorsque la valeur d'un élément sera inférieure à 1, il respectera le seuil imposé par l'arrêté ministériel et inversement lorsqu'il sera supérieur à 1. Un mélange dont toutes les valeurs se situent à l'intérieur du cercle rouge respecte donc tous les critères de relargage. Ce type de représentation nous permettra aussi de voir le facteur de relargage d'un élément par rapport à l'arrêté en cas de dépassement ou de réduction significatifs. Il faut retenir des résultats qui seront présentés, que certains éléments n'ont pas pu être dosés au LMDC pour des raisons techniques : les fluorures, l'indice phénol et le carbone organique total (COT) sur éluât. Toutefois, au vu de la valeur obtenue sur cendre brute et des matériaux utilisés pour la stabilisation, il était peu probable de dépasser le seuil de COT sur éluât.

Le Tableau C1- 3 compile toutes les données de lixiviation sur les cendres CTGA et les mélanges stabilisés comparées aux seuils imposés par l'A.M. du 28/10/10. Le classement des données du tableau respecte une logique de couleur selon le type d'essai effectué :

- Les éléments analysés sont classés dans l'ordre alphabétique
- **L'essai selon la norme X31-211** sur les monolithes est représenté **en jaune**
- **L'essai selon la norme EN12457-2** sur déchet granulaire après 28 jours de conservation endogène est représenté **en bleu**
- **L'essai selon l'EN12457-2 sur les éprouvettes qui ont subi un vieillissement par carbonatation accélérée** de 45 jours après avoir été conservés 45 jours sous condition endogène, est représenté **en violet**.
- Les dernières colonnes sans fond de couleur représentent les valeurs obtenues par la CTGA brute selon l'EN12457-2 ainsi qu'un rappel des seuils imposés par l'A.M. du 28/10/10.
- Les cases en fond **orange** correspondent aux **valeurs qui dépassent les seuils** imposés.

Principales constatations tirées des résultats présentés:

- **Les monolithes (essais selon X 31-211)** permettent de réduire considérablement les concentrations lixiviées vis-à-vis de la CTGA, qui sont systématiquement sous les

limites de l'Arrêté Ministériel (ratios < 1). On peut donc envisager qu'il n'y aura pas de relargage préjudiciable des blocs de cendres stabilisées pendant leur durée de vie.

On remarque néanmoins que le relargage du baryum dans les mélanges stabilisés dépasse celui de la cendre brute, ce qui implique qu'il est probablement amené par le liant de stabilisation (pour rappel le CEM II/A-P dans tous les mélanges excepté le « C-La-C » qui contient 20% de laitier et 10% de ciment). Ces résultats permettent par ailleurs de souligner le fait que l'utilisation des CVSS dans la fabrication de ciment ne causerait probablement pas de réels problèmes environnementaux en termes de lixiviation d'ouvrages en béton à base de ces ciments par exemple.

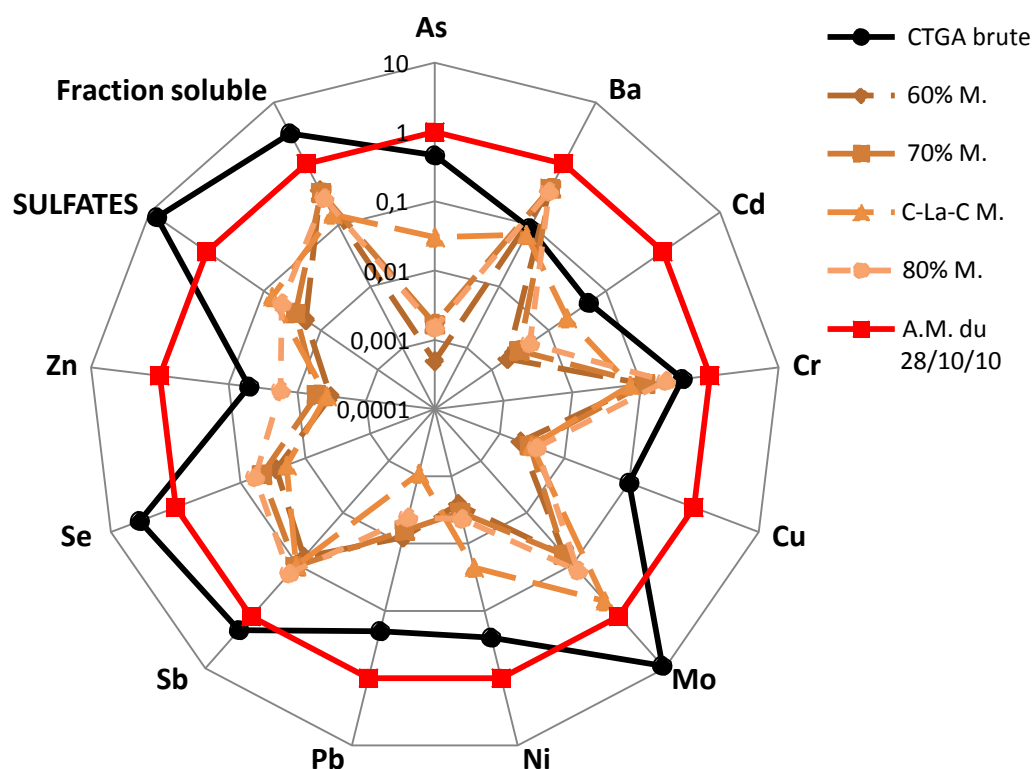


Figure C1- 6 : Influence de la quantité de CVSS et du laitier sur le relargage en lixiviation, selon la norme NF X31-211, sur monolithe après 28j de cure endogène, avec représentation sous forme de ratio par rapport aux valeurs seuils imposées par l'arrêté ministériel [Arrêté Ministériel (2010)]

- **Les blocs broyés (essais selon EN 12457-2)**, simulant des blocs de cendres stabilisées en fin de vie, présentent quelques éléments problématiques vis-à-vis des seuils imposés. Par rapport à l'essai sur monolithe, cela peut notamment s'expliquer par le fait que le broyage jusqu'à un état granulaire des éprouvettes prismatiques augmente considérablement la surface de contact lixiviée. En outre, la stabilisation a permis de résoudre plusieurs problèmes par rapport à la cendre brute car le relargage de Sb, Se, des sulfates et de la fraction soluble ont été réduits et sont passés en-dessous des seuils. On constate de même une diminution significative du relargage pour des éléments qui étaient déjà en-dessous des seuils, cas de As, Cu et Pb.

Les éléments qui restent ou deviennent problématiques après la stabilisation sont :

- Le baryum, dans le cas de tous les mélanges avec le ciment seul utilisé comme liant de stabilisation. Par rapport à l'essai sur monolithe, cet élément a été relargué environ 3 à 10 fois plus.
- Le chrome, pour lequel la stabilisation n'a pas eu de réel effet de piégeage par rapport à la cendre brute (de même que sur monolithe malgré l'augmentation de la surface de contact) car à part le mélange avec 80%CTGA, tous les autres mélanges ont globalement le même ordre de grandeur de relargage.
- Le molybdène, dont le relargage a été réduit pour plusieurs mélanges mais pas assez pour passer en dessous des seuils. C'est notamment le cas des mélanges 80%CTGA, (C-La-C).

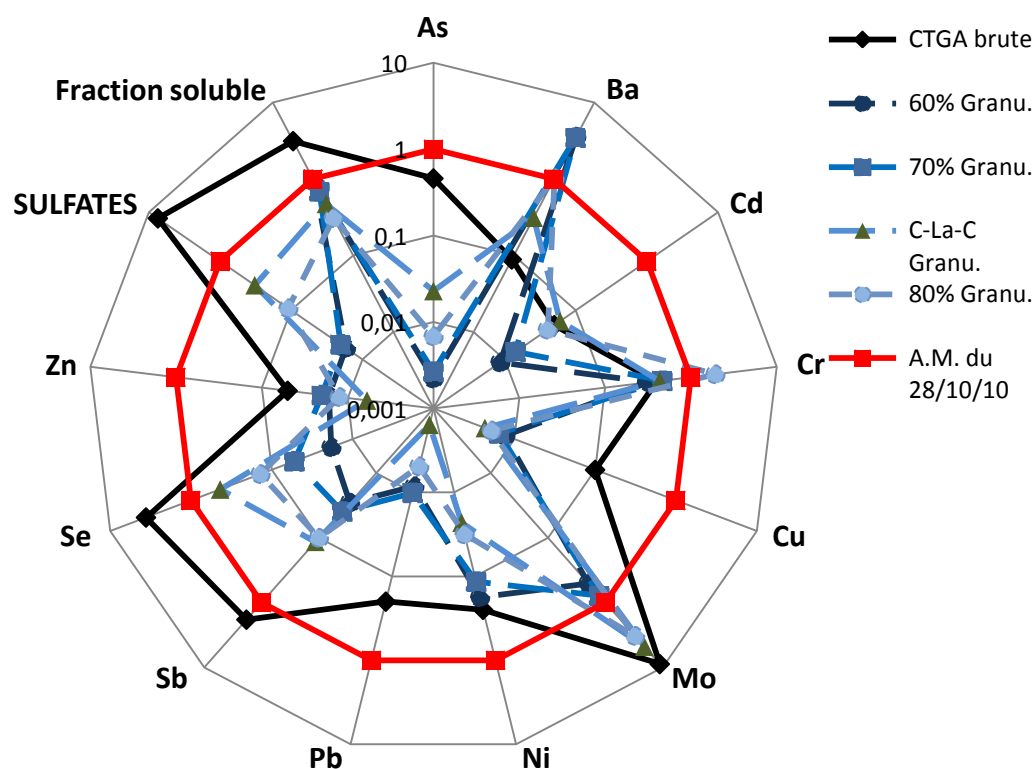


Figure C1- 7 : Influence de la quantité de CVSS et du laitier sur le relargage en lixiviation, selon la norme EN 12457-2, sur éprouvettes prismatiques rebroyées à l'état granulaire après 28j de cure endogène, avec représentation sous forme de ratio par rapport aux valeurs seuils imposées par l'arrêté ministériel [Arrêté Ministériel (2010)]

- **Les blocs broyés (essais selon EN 12457-2) après carbonatation accélérée**, simulant des blocs en fin de vie très avancée, présentent plusieurs problèmes. Pour ce cas de figure on précise que le mélange 50% CTGA a été testé car il été prévu qu'on soit placé dans des conditions très défavorables en termes de relargage. Il s'est avéré que les résultats obtenus n'étaient pas aussi critiques que l'attente. Cependant, par rapport à l'essai sur des éprouvettes non carbonatés, la plupart des éléments sont

lixiviés davantage excepté Ba, avec une diminution considérable même par rapport aux monolithes. Le Pb diminue également, alors que le Cu et le Zn restent dans le même ordre de grandeur.

On note aussi que par rapport à la cendre brute, le relargage reste moins important ou du même ordre de grandeur pour la plupart des éléments. Les éléments qui restent problématiques par rapport aux seuils ou le deviennent par rapport à la lixiviation des éprouvettes non carbonatées sont :

- le chrome pour les mélanges avec ciment seul, qui est plus lixivié que dans la cendre brute ;
- le molybdène pour tous les mélanges, qui avait déjà tendance à atteindre les seuils pour les mélanges non concernés avant la carbonatation ;
- le sélénium, dont le relargage par rapport à la cendre brute est réduit mais pas suffisamment pour les mélange 80%CTGA et C-La-C ;
- les sulfates qui semblent ne plus être piégés ou très peu quel que soit le mélange ;
- la fraction soluble, qui diminue mais reste problématique pour tous les mélanges testés.

Les différents éléments problématiques par rapport aux seuils de l'arrêté, signalés dans les analyses précédentes seront abordés au cas par cas dans la partie III.4 de ce chapitre.

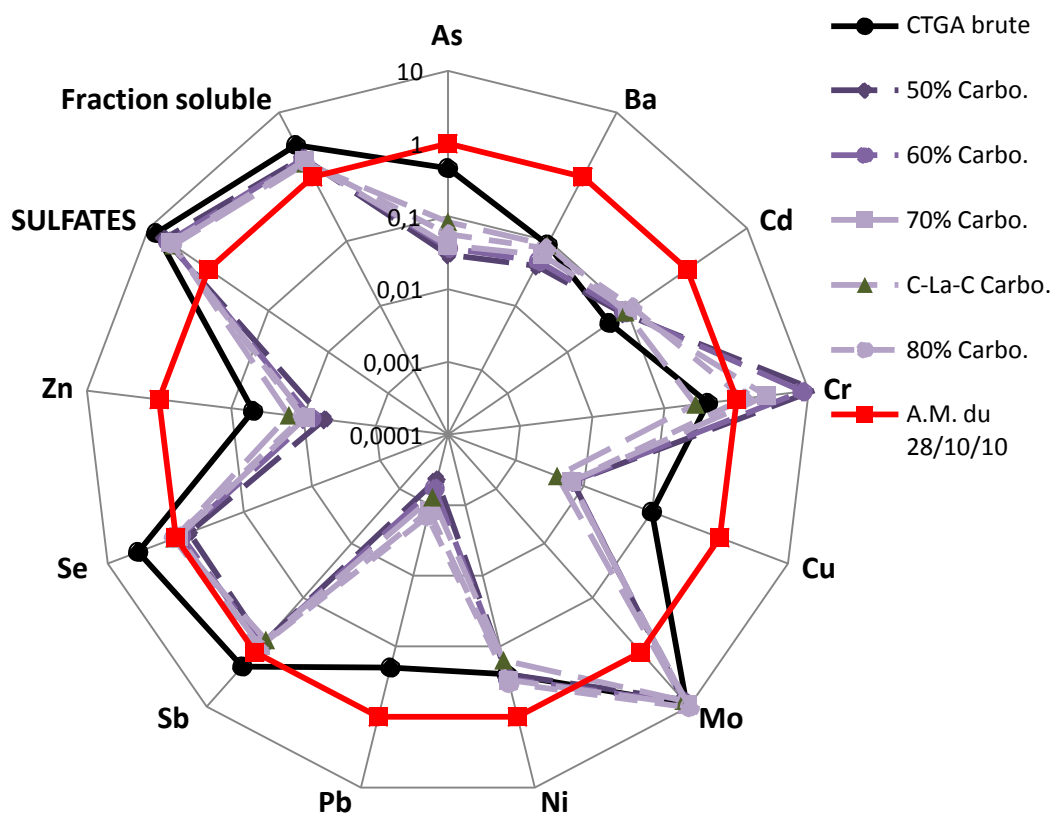


Figure C1- 8 : Influence de la quantité de CVSS sur le relargage en lixiviation, selon la norme EN 12457-2, sur éprouvettes prismatiques carbonatées et rebroyées à l'état granulaire après 45j de cure endogène suivis de 45j en immersion dans une enceinte de carbonatation accélérée

Tableau C1- 3: Récapitulatif des concentrations lixiviées montrant l'influence de la quantité de CVSS sur le relargage en lixiviation selon les différents protocoles appliqués après stabilisation des cendres

éléments de référence	60% M.				70% M.				C-l-a-C M.				80% M.				60% Granu.				70% Granu.				80% Granu.				C-l-a-C Granu.				50% Carbo.				60% Carbo.				70% Carbo.				80% Carbo.				C-l-a-C Carbo.				CTGA brûlée	A.M. du 28/10/10	élément																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j				28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j	28j

III.3.2. Influence de l'âge des corps d'épreuve et du remplacement de ciment par du laitier sur la lixiviation après stabilisation

Les objectifs ici ont été de vérifier l'influence de l'âge des éprouvettes monolithiques sur leur relargage en lixiviation ainsi que l'influence du remplacement d'une partie de CEM II/A-P par du laitier.

La Figure C1- 9 représente les relargages à 2, 7 et 28 jours des blocs contenant 70% de cendres stabilisées avec ciment seul ou avec laitier+ciment. De la même façon que pour les figures précédentes, les valeurs sont exprimées en ratio par rapport aux seuils réglementaires [Arrêté Ministériel (2010)] dont les valeurs seront égales à 1 comme pour les résultats de la partie III.3.1.

Sur la Figure C1- 10, il s'agit de montrer l'influence du temps de conservation sur le relargage des monolithes. Pour ces résultats, ce sont les valeurs de lixiviation à 2 jours qui serviront de référence, les valeurs seront donc représentées sous forme de ratio par rapport à la valeur du relargage à 2 jours pour l'élément concerné. On aura donc, des valeurs supérieures à 1 lorsque le relargage va augmenter par rapport à 2 jours et des valeurs inférieures à 1 lorsque le relargage va diminuer (par rapport à 2 jours). Les valeurs à 2 jours seront donc représentées par un cercle sur le diagramme radar dont la valeur sera égale à 1 pour tous les éléments. Le ratio nous permettra aussi de constater le facteur d'augmentation ou de diminution de l'élément lixivié.

Le Tableau C1- 4 vient en complément de ces figures présenter les concentrations lixiviées, avec d'une part les résultats aux différentes échéances sur monolithes et d'autre part les résultats à l'état granulaire. Il met en évidence le type d'essais et les éléments dont les seuils réglementaires n'ont pas pu être respectés (avec les mêmes codes couleurs utilisés dans le Tableau C1- 3).

Les résultats présentés permettent les principales observations suivantes :

- On note d'après la Figure C1- 9 que les seuils réglementaires sont respectés pour tous les mélanges même ceux à très jeune âge (2 jours).
- Dans la plupart des cas on a un effet positif de l'âge sur le relargage en lixiviation. En effet, la tendance globale observée sur ces résultats est la diminution du relargage suivant la maturation des blocs, même si cette tendance n'est pas respectée pour tous les éléments. A titre d'exemple, on peut citer entre autres le cas du molybdène dans les éprouvettes C-La-C, dont la quantité lixiviée augmente alors que le bloc durcit, ainsi que l'arsenic (As). Dans les éprouvettes sans laitier c'est l'inverse qui est constaté (Figure C1- 10).
- Le remplacement de ciment par du laitier a principalement un effet positif dans le relargage de baryum des mélanges granulaires, permettant d'en lixivier jusqu'à 10 fois moins et de passer sous le seuil réglementaire. Cependant, le laitier a un rôle néfaste sur le relargage du molybdène, avec 6 fois plus de lixiviation pour la même quantité de CTGA. (Tableau C1- 4)
- Pour les corps d'épreuve carbonatés, le remplacement de ciment par du laitier n'a pas de réel effet bénéfique sur la lixiviation, excepté avec le chrome qui est fortement lié à la quantité de ciment des mélanges carbonatés. (Tableau C1- 4)

Les variations d'autres éléments de référence n'ont pas fait l'objet d'une attention particulière dès lors que leurs seuils étaient respectés.

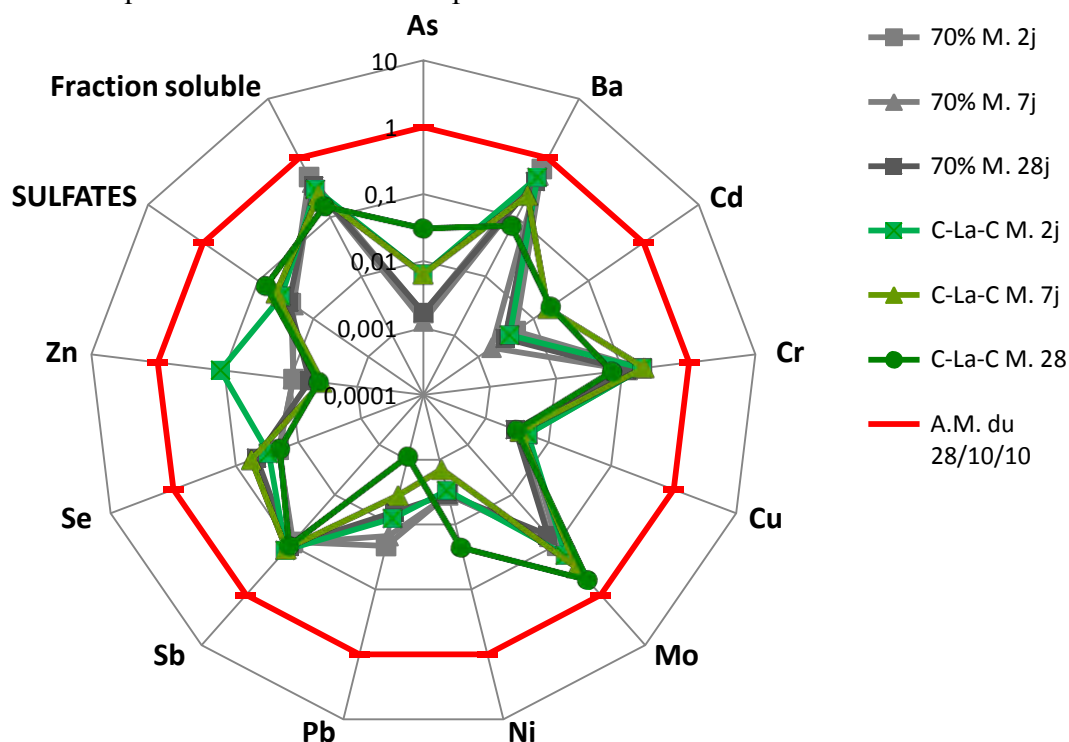


Figure C1- 9 : Résultats vis-à-vis des seuils règlementaires des monolithes contenant 70% de CTGA (avec et sans laitier en remplacement du ciment), sur le relargage en lixiviation selon la norme NF X31-211, après 2, 7 et 28j de cure endogène

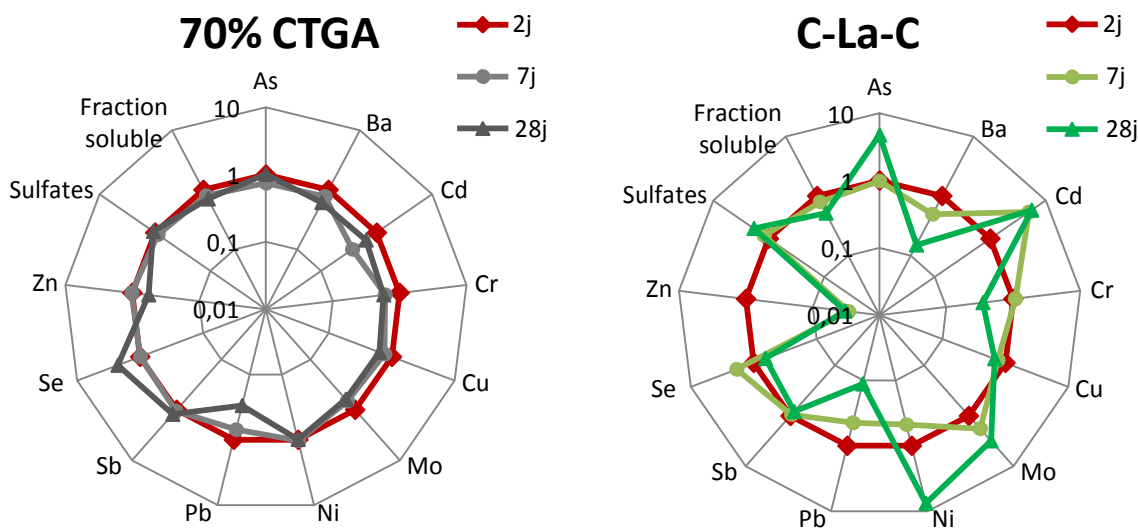


Figure C1- 10 : Influence du temps de conservation des monolithes 70%CTGA et C-La-C sur le relargage en lixiviation selon la norme NF X31-211, après 2, 7 et 28j de cure endogène (rapports par rapport à la référence de 2jours)

Tableau C1- 4: Récapitulatif des concentrations lixiviées afin de mettre en évidence l’effet du temps de maturation et du remplacement de ciment par laitier, sur le relargage en lixiviation après stabilisation des cendres

NB : Valeurs en µg/kg sauf pour la fraction soluble et les sulfates qui sont en mg/Kg

éléments de référence	70% M.			C-la-C M.			A.M. du 28/10/10		élément	valeurs en µg/Kg (ppb)
	2j	7j	28j	2j	7j	28j	28j	28j		
échéance										
As	0,8	0,6	0,8	3,2	3,1	15,1	1,3	11,4	As	500
Ba	12986	10087	7965	9295	4597	1400	69243	6234	Ba	20000
Cd	0,2	0,1	0,1	0,1	0,7	0,8	0,6	2,4	Cd	40
Cr	98,2	59,7	56,9	98,7	106,5	34,8	231,9	215,9	Cr	500
Cu	9,2	7,1	5,9	9,3	7,1	6,3	13,0	8,7	Cu	2000
Mo	52	34	32	80	143	251	391	2395	Mo	500
Ni	1,4	1,4	1,4	1,2	0,6	9,0	46,2	9,2	Ni	400
Pb	10,7	7,5	3,2	4,0	1,8	0,5	5,1	0,8	Pb	500
Sb	5,2	5,5	6,4	7,7	7,2	6,3	2,3	6,9	Sb	60
Se	2,1	2,0	4,7	3,0	5,5	1,9	5,2	43,5	Se	100
Zn	36,2	36,9	20,6	454,9	13,2	15,0	79,8	23,8	Zn	4000
Sulfates	26	23	28	39	47	71	20	326	Sulfates	1000
Fraction solub	1904	1526	1347	1165	923	600	2759	1893	Fraction s.	4000
ESSAI X31-211										mg/kg (ppm)
ESSAI EN 12457-2										
EN 12457-2										
CTGA brute										
28/10/10										
45+45j										
45+45j										
230										
1780										
20000										
40										
200										
<200										
134,9										
8,1										
4450										
<100										
62,9										
400										
<100										
0,4										
35,7										
110										
360										
104,7										
92,6										
37,2										
63,6										
7490										
12500										
4000										
6521										

III.3.3. Synthèse des résultats de lixiviation

Le Tableau C1- 5 est une synthèse globale de tous les résultats obtenus en lixiviation, contenant en plus le relargage des éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si). Il permet notamment d'avoir une meilleure perspective sur le relargage des éléments problématiques associés au type d'essai de lixiviation effectué. D'après les résultats de lixiviation présentés jusqu'ici on peut retenir que :

- Les essais effectués sur monolithes [NF X31-211 (2012)] permettent de réduire considérablement la lixiviation après stabilisation ; aucun des seuils réglementaires [Arrêté Ministériel (2010)] n'est dépassé jusqu'à 80% de CTGA stabilisée dès l'échéance de 2 jours. Ces essais représentent le scénario de lixiviation le plus probant après une stabilisation des CVSS sous forme de blocs déversés en carrière.
- Les essais effectués sur des monolithes broyés à l'état granulaire [NF EN 12457-2 (2002)] ne permettent pas d'avoir au moins un mélange qui respecte tous les critères imposés par l'arrêté ministériel [A.M., (2010)] et qui pourrait donc être une solution finale de stabilisation.
- L'hypothèse de vieillissement dont l'essai de carbonatation accélérée, a été prévu volontairement comme très sévère, mais permet néanmoins de réduire le relargage de plusieurs éléments par rapport à la cendre brute, et certains éléments par rapport aux éprouvettes non carbonatés. Cela a surtout permis de se confronter à un cas de figure des plus extrêmes qui ne devrait probablement pas se réaliser dans des conditions normales.
- L'effet de l'âge est bénéfique sur le relargage de la majorité des éléments mais sur d'autres comme le sélénium ou le molybdène (dans la matrice avec laitier), il a un effet défavorable.
- Le remplacement d'une partie de ciment par du laitier pour les essais de lixiviation à l'état granulaire [NF EN 12457-2 (2002)] permet de résoudre le problème du relargage du baryum mais crée celui du molybdène.
- Les éléments dont les seuils sont dépassés dans au moins une configuration de stabilisation sont **le baryum, le chrome, le molybdène, le sélénium et les sulfates**.

Il faut aussi retenir par rapport aux résultats présentés, que les concentrations obtenues suite à une procédure de lixiviation peuvent être entachées d'une incertitude importante, principalement due à l'hétérogénéité du matériau analysé et à la possible contamination de l'échantillon lors des différentes étapes de l'essai [Coutand et al. (2011), Flues et al. (2013)].

Tableau C1- 5: Vue d'ensemble de toutes les valeurs obtenues en lixiviation

Couleurs	ESSAI X31-211								ESSAI EN 12457-2				ESSAI EN12457-2 carbonaté (45+45 j)					CTGA brute A.M. du 28/10/10				
Mélanges	70% M.				C-La-C M.																	
Échéances	28j	2i	7i	28j	2i	7i	28j	28j	28j	28j	28j	28j	45+45j	45+45j	45+45j	45+45j	45+45j					
As	0,2	0,8	0,6	0,8	3,2	3,1	15,1	0,7	1,1	1,3	3,4	11,4	14,9	18,4	19,9	28,4	42,0	230	500	valeurs en µg/kg (ppb)		
Ba	7097	12986	10087	7965	9295	4597	1400	7025	71200	69243	20500	6234	836	978	1233	1556	1750	1780	20000			
Cd	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,7	0,8	0,2	0,3	0,6	1,6	2,4	3,4	3,6	4,0	4,8	3,7	<2	40			
Cr	53	98	60	57	99	106	35	115	162	232	964	216	6134	4079	1298	631	135	200	500			
Cu	4	9	7	6	9	7	6	7	15	13	10	9	14	14	13	13	8	<200	2000			
Mo	33	52	34	32	80	143	251	65	253	391	1639	2395	3731	4214	4547	5175	3885	4450	500			
Ni	1,0	1,4	1,4	1,4	1,2	0,6	9,0	1,7	71,2	46,2	12,6	9,2	100,0	115,3	120,6	133,8	62,9	<100	400			
Pb	4,1	10,7	7,5	3,2	4,0	1,8	0,5	2,0	4,2	5,1	2,4	0,8	0,2	0,3	0,6	0,7	0,4	<100	500			
Sb	4	5	5	6	8	7	6	9	2	2	6	7	41	44	46	50	36	110	60			
Se	3	2	2	5	3	6	2	6	2	5	14	44	64	84	93	108	105	360	100			
Zn	13	36	37	21	455	13	15	70	66	80	50	24	20	31	37	41	64	<200	4000			
Sulfates	18	26	23	28	39	47	71	48	17	20	110	326	5467	4717	4376	4083	3830	7490	1000			
Fraction solub.	1473	1904	1526	1347	1165	923	600	1096	3668	2759	1230	1893	7970	7591	7094	6861	6521	12500	4000			
Al	23,8	21,2	21,6	30,3	32,5	29,4	25,7	38,5	11,6	20,9	70,3	46,3	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	23,7	nd	valeurs en mg/kg (ppm)		
Ca	549	912	564	454	415	177	110	231	2852	2091	622	420	1261	1549	1556	1641	1315	243,0	nd			
Fe	x	15	3	x	6	x	2	x	67	49	14	9	27	28	29	32	26	< 0,2	nd			
K	642	662	653	594	420	447	248	546	0	0	0	727	196	197	162	148	121	45,7	nd			
Mg	0,2	0,5	0,4	0,3	2,0	1,9	1,4	0,9	0,2	0,2	0,3	0,6	720,3	788,7	729,4	730,8	1042,0	99,5	nd			
Na	207,0	209,6	207,1	189,1	145,1	143,5	95,8	178,8	644,0	502,1	376,8	308,9	176,3	179,0	132,4	127,0	108,2	77,7	nd			
P	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,4	nd			
Si	26,0	44,7	43,4	43,0	95,8	72,8	42,9	46,0	4,1	5,0	12,7	46,6	110,0	122,0	101,3	91,3	70,8	7,0	nd			
	ESSAI X31-211								ESSAI EN 12457-2				ESSAI EN12457-2 carbonaté									

III.4. Les éléments problématiques en termes de dépassement du seuil réglementaire

III.4.1. Cas du baryum

La Figure C1- 11 présente le relargage de baryum suivant les différents mélanges lixiviés ainsi que les valeurs de la CTGA et le seuil imposé par la réglementation [Arrêté Ministériel (2010)].

La stabilisation de la CTGA par le ciment a joué en défaveur du relargage de baryum puisque les valeurs sur mélanges stabilisés, sur éprouvettes monolithiques ou granulaires, sont bien plus importantes que sur la cendre seule. Les valeurs de relargage obtenues essais sur blocs ramenés à l'état granulaire [NF EN 12457-2 (2002)] dépassent même les seuils de l'AM. de plus de 3 fois pour les mélanges contenant le plus de ciment.

Cela laisse donc penser que le baryum est apporté par le ciment CEM II/A-P lors de la stabilisation, cependant cette problématique n'est pas connue industriellement. On remarque cependant une diminution brutale de relargage en passant de 30% de ciment (70%Granu) à 20% (80% Granu), puis à 10% avec une substitution de 20% de ciment par du laitier (C-La-C granu). De plus, pour les mélanges carbonatés, on note des valeurs de relargage du baryum inférieures à celle de la CTGA avant stabilisation, laissant supposer qu'il a été piégé dans la matrice. Une explication complémentaire pourrait être la formation de composés à base de baryum plus solubles dans la libération de cet élément. Les sulfates de la CTGA par exemple, pourraient jouer un rôle dans la formation de composés ou de phases de piégeage du baryum insolubles tel que le sulfate de baryum connu pour être soluble à pH élevé [Hot et al. (2016)]. Cette hypothèse serait en accord avec le fait que les mélanges ayant le plus de ciment (donc un pH plus élevé) relâchent plus de baryum ; mais aussi que les mélanges carbonatés (ayant un pH moins élevé) en relâchent aussi peu. La hausse de pH (initialement à 9,1 pour la CTGA seule, voir Tableau C1- 2) peut donc être le paramètre expliquant les différents relargages observés.

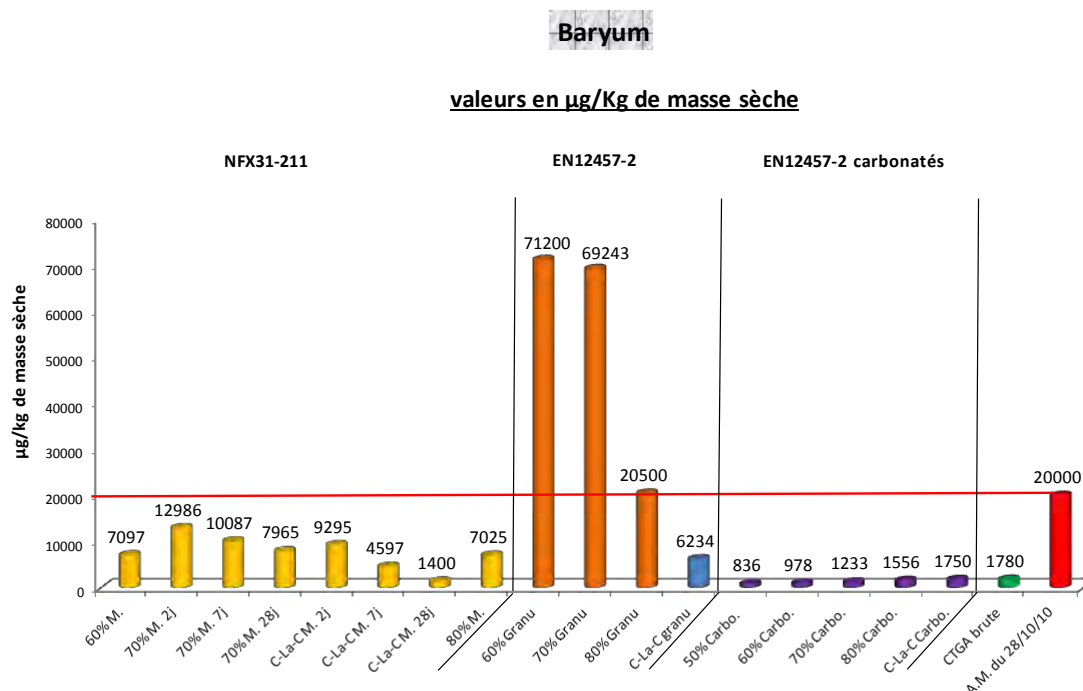


Figure C1- 11: Relargage du baryum en fonction du mélange lixivié

III.4.2. Cas du chrome

A l'exception du mélange granulaire à 80% de CTGA, on remarque sur la Figure C1- 12 que le relargage du chrome est lié principalement à la carbonatation des corps d'épreuve. Etant donné que les CVSS ne dépassaient pas le seuil limite avant stabilisation, on peut en déduire que l'apport de chrome est en partie fonction de la quantité de ciment.

Cependant, pour les mélanges granulaires (non carbonatés), quand on diminue la quantité de ciment dans les mélanges, on obtient une augmentation du relargage du chrome. Le chrome apporté par le ciment ne peut donc pas tout expliquer. D'après la littérature, le relargage du chrome a tendance à diminuer avec l'augmentation du pH (supposée induite par l'augmentation du ciment) [Izquierdo et al. (2012)], ce qui pourrait expliquer la tendance observée. Enfin, on observe tout de même des tendances inverses pour les mélanges granulaires carbonatés ou non puisque cette fois-ci, le relargage augmente avec l'augmentation de la quantité de ciment. La carbonatation semble donc engendrer un comportement différent des mélanges probablement car elle induit une diminution du pH, cependant la formation et dissolution des espèces sont complexes et mériteraient une étude plus approfondie pour expliquer le phénomène.

En ce qui concerne le rôle de la substitution d'une partie de ciment par du laitier, la baisse de relargage n'est pas très sensible dans le cas de l'EN 12457-2 non carbonaté mais est notable pour le mélange carbonaté puisque le relargage est divisé par 10. On peut donc considérer que le remplacement du ciment par le laitier est au pire équivalent et au mieux positif.

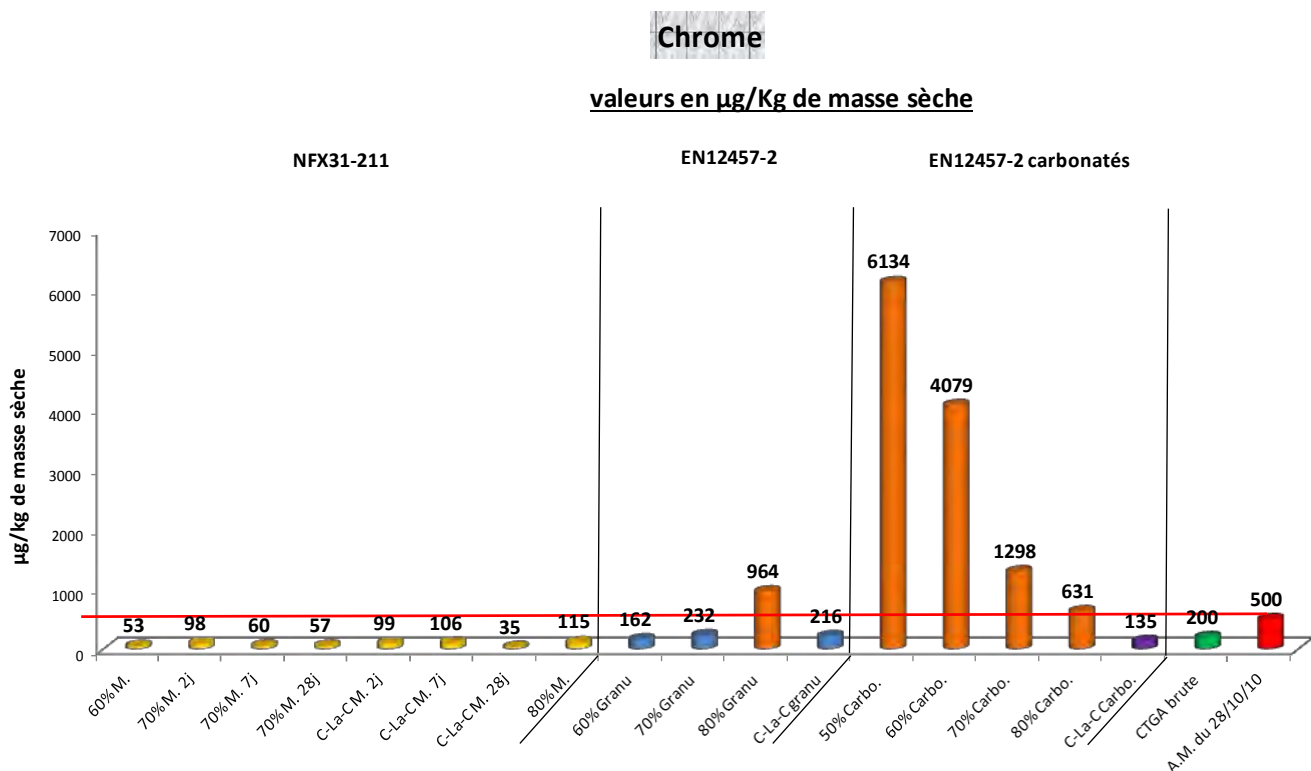


Figure C1- 12: Relargage du chrome en fonction du mélange lixivé

III.4.3. Cas du molybdène

La Figure C1- 13 met en évidence le problème rencontré avec le relargage du molybdène. Il constitue l'élément pour lequel il y a le plus grand nombre de mélanges qui dépassent le seuil.

Le molybdène, présent initialement dans la CTGA brute, dépasse de presque 10 fois les seuils réglementaires. La stabilisation par le ciment permet de piéger cet élément puisque les essais sur monolithes permettent de se positionner relativement loin du seuil limite. Cependant, pour les mélanges granulaires, dès lors que la quantité de ciment atteint 20% (dans le mélange 80%Granu.) on dépasse de plus de 3 fois cette valeur limite. Le piégeage du molybdène est donc directement lié à la quantité de ciment et plus elle est élevée, meilleur est le piégeage.

La carbonatation des mélanges inhibe complètement le piégeage du molybdène, avec la même tendance que celle observée pour les mélanges non carbonatés concernant un meilleur piégeage avec des quantités de ciment importantes.

Enfin, le laitier (mélange C-La-C Granu.) n'a pas d'apport favorable au relargage de cet élément sauf pour les mélanges carbonatés, mais la baisse n'est pas assez conséquente pour passer en-dessous du seuil.

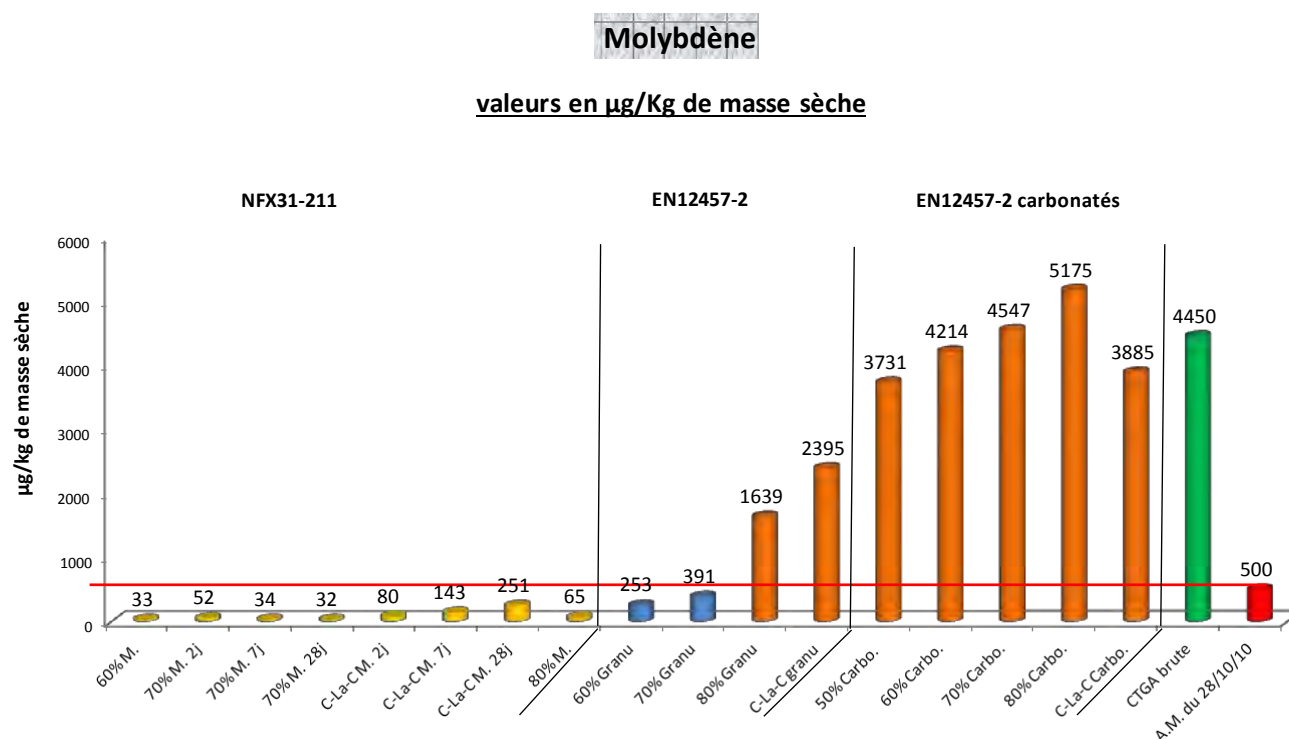


Figure C1- 13: Relargage du molybdène en fonction du mélange lixivié

III.4.4. Cas du sélénium

La Figure C1- 14 présente les résultats obtenus pour le relargage de sélénium. Celui-ci a été quasiment réglé par la stabilisation avec le CEM II/A-P, les quantités lixiviées étant considérablement réduites compte tenu de la teneur initiale de cet élément dans la cendre brute. Seuls les essais sur mélanges granulaires carbonatés contenant le moins de ciment dépassent le seuil de l'Arrêté Ministériel [Arrêté Ministériel (2010)].

En considérant que ce dépassement est très léger et qu'on se place dans des conditions très dures avec la carbonatation accélérée, on pourrait éventuellement ne pas considérer que cet élément est problématique après une stabilisation par ce type de matrice.

En observant le relargage des mélanges carbonatés, on peut éventuellement noter que le laitier ne permet pas de piéger le sélénium aussi bien que le ciment. En effet, on constate que la valeur du C-La-C est supérieure à celle du mélange 70% Carbo. Par contre les valeurs obtenues pour les mélanges non carbonatés nous montrent que le ciment est l'élément qui piège le mieux le sélénium dans nos mélanges.

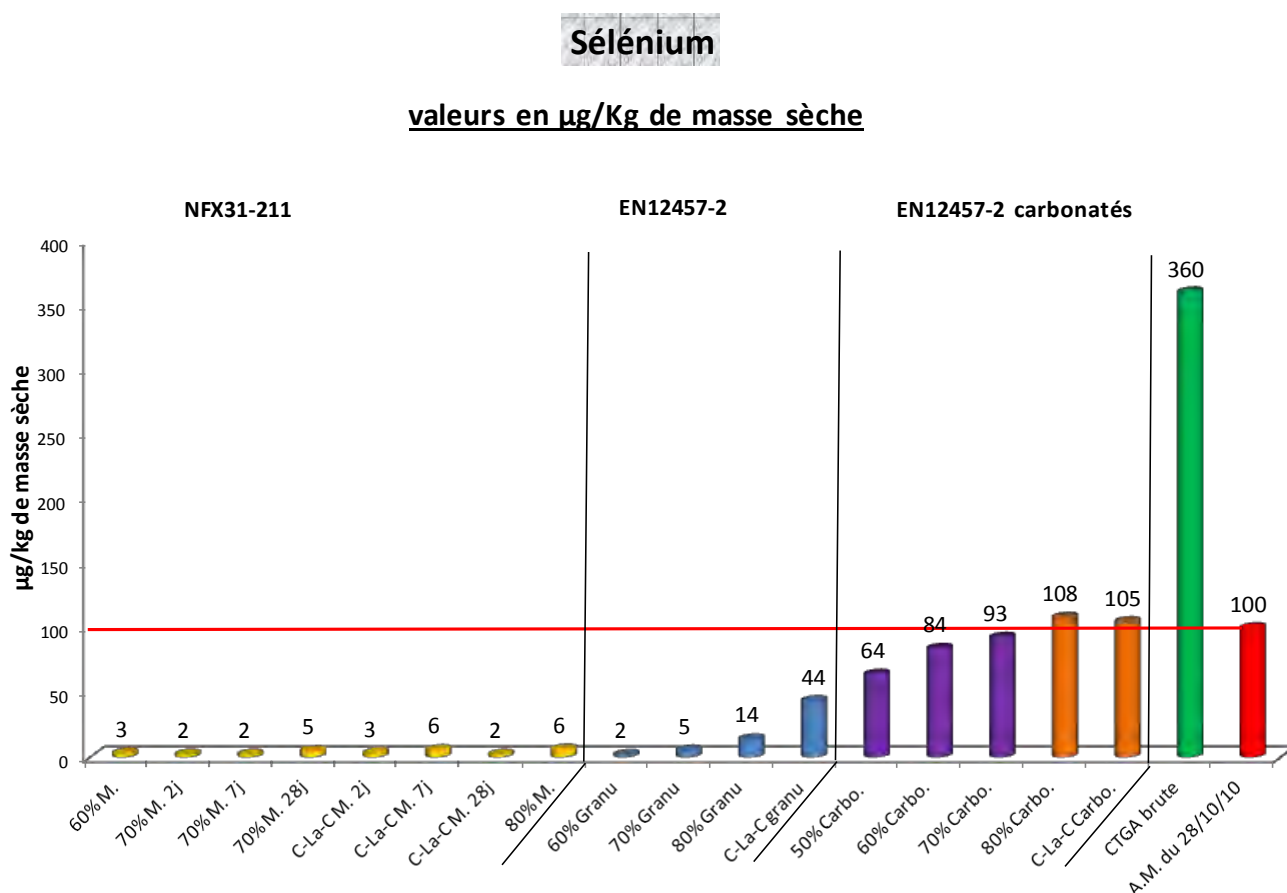


Figure C1- 14: Relargage du sélénium en fonction du mélange lixivié

III.4.5. Cas des sulfates

La Figure C1- 15 permet de voir que le relargage des sulfates a été résolu partout grâce à la stabilisation, sauf pour les mélanges carbonatés.

Le premier constat sur ce graphique est que le relargage de la cendre brute non stabilisée a été réduit de 20 fois à plus de 400 fois selon les mélanges effectués.

On note ensuite l'influence du pourcentage de ciment dans les mélanges. Pour les mélanges granulaires, on observe l'augmentation de relargage de sulfates avec la diminution de ciment du mélange ; pour les monolithes, on a la même tendance en comparant les mélanges à 28 jours, même si les variations sont peu significatives.

Dans le cas des mélanges carbonatés, la diminution de ciment induit une diminution des sulfates dans le relargage. Ceci peut s'expliquer par la destruction, lors de la carbonatation, de l'ettringite (ou monosulfoaluminates) amenée par le ciment dans ces mélanges, ce qui va libérer les sulfates de la matrice cimentaire dans la solution d'où la diminution de sulfates accompagnant celle du ciment.

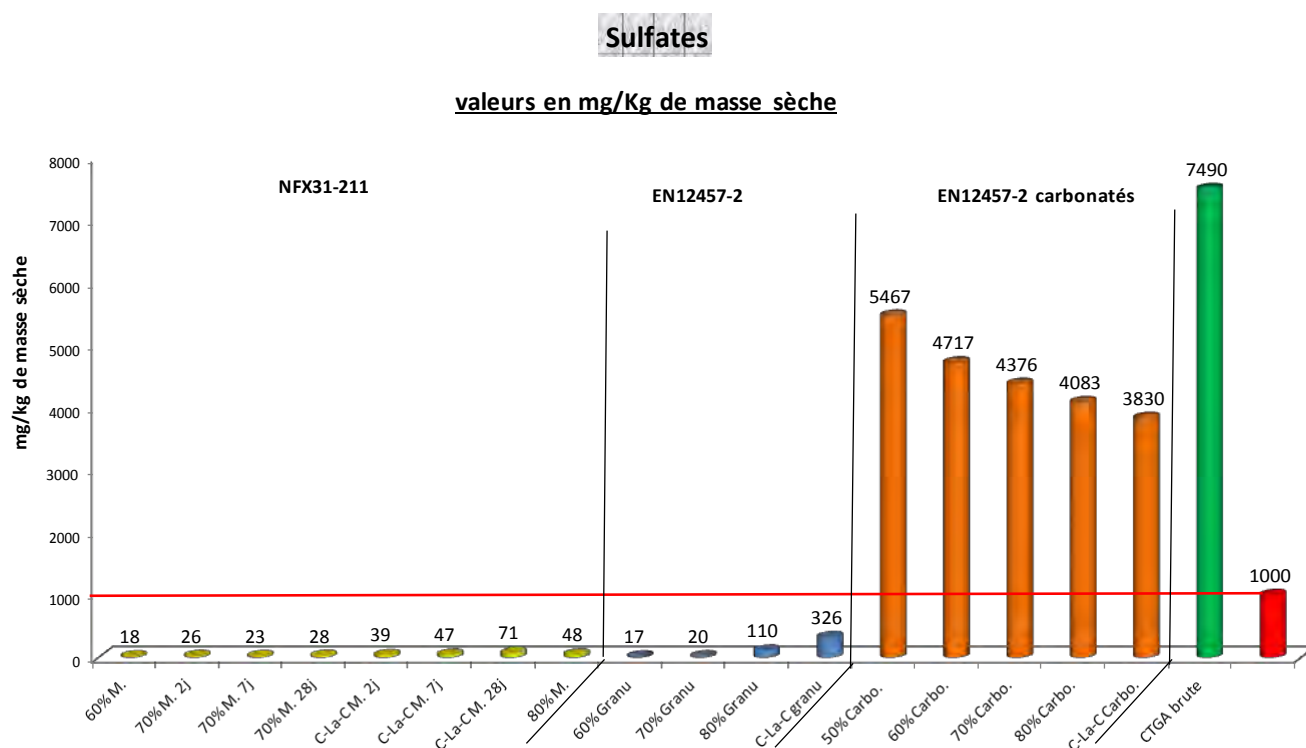


Figure C1- 15: Relargage de sulfates en fonction du mélange lixivié

III.5. Approche économique (Etude des coûts)

Dans cette partie, il s'agit d'estimer le coût de revient des mélanges et des prix par tonne de CTGA stabilisée. En effet, l'objectif est de choisir des formulations qui tiennent compte des résultats expérimentaux mais aussi des contraintes économiques afin que la stabilisation des cendres volantes Spreader Stoker reste acceptable pour l'entreprise « CICM » chargée de l'évacuation des cendres. Les estimations nous ont été communiquées directement par l'entreprise et ne sont donc pas justifiées dans notre analyse, d'autant plus qu'il ne s'agit que d'une première esquisse qui sera affinée par la suite.

Le Tableau C1- 6 présente l'estimation des coûts ainsi que les hypothèses faites pour les calculs. Les cases en fond rouge représentent les mélanges dont le coût dépasse la limite acceptable pour CICM

Tableau C1- 6: Calcul des coûts estimés des différents mélanges effectués en fonction de la quantité de ciment utilisée pour la stabilisation

<i>HYPOTHESES</i>	Produit					
PRIX de revient à CICM (€/tonne)						
Clinker broyé	50					
Clinker non broyé	46					
Coût broyage	3*					
Marge de sécurité	1					
CEMII/A-P	80					
LAITIER	25					
CHAUX	80					
Coût théorique des mélanges effectués (hors charges, transport etc.)						
MELANGES	%CTGA	%CEMII/A-P	% LAITIER	% CHAUX	Prix de la tonne du mélange en €	Prix par tonne de CTGA en €
50%CTGA	50%	50%	0	0	40,00	80,00
60%CTGA	60%	40%	0	0	32,00	53,33
70%CTGA	70%	30%	0	0	24,00	34,29
75%CTGA	75%	25%	0	0	20,00	26,67
80%CTGA	80%	20%	0	0	16,00	20,00
85%CTGA	85%	15%	0	0	12,00	14,12
90%CTGA	90%	10%	0	0	8,00	8,89
C-C-C (70 20 10)	70%	10%	0	20%	24,00	34,29
C-La-C (70 20 10)	70%	10%	20%	0	13,00	18,57
		Coût limite estimé acceptable par CICM				23

*** : le coût du broyage est obtenu en considérant qu'il nécessite 50 kWh d'énergie par tonne de clinker non broyé avec un prix moyen du kWh européen de 0,06€.**

Commentaires :

L'approche économique réalisée nécessite quelques ajustements par rapport au prix d'acquisition du ciment et de la chaux au niveau du marché de la Réunion. Cela dit, avec ces analyses préliminaires effectuées, nous pouvons faire une évaluation approximative et surtout comparative des prix d'une tonne de mélange et des prix par tonne de CTGA stabilisée.

Le ciment étant un des matériaux coûtant le plus cher, il est évident que réduire sa quantité permet très nettement de diminuer les coûts ; à partir d'un taux de 20%, les mélanges peuvent répondre au critère de prix de CICM.

De la même façon, compte tenu du prix de la chaux identique à celui du ciment, le mélange n'est pas envisageable d'un point de vue économique.

Le prix très compétitif du laitier permet au mélange C-La-C d'être envisageable.

Compte tenu des bons résultats obtenus d'un point de vue mécanique et environnemental par les mélanges C-La-C, cette formulation semble être également une des plus intéressantes d'un point de vue économique.

IV. Bilan et perspectives

Cette étude a permis d'apporter plusieurs réponses d'un point de vue expérimental, les nombreux mélanges effectués et étudiés permettant de dégager des options qui présentent un potentiel très intéressant tant du point de vue économique, résistances mécaniques, que d'un point de vue du comportement environnemental. Ainsi les mélanges contenant 80% de CVSS stabilisés par du 20% de CEM II/A-P (« 80%CTGA ») ou 20% de laitier+10% de CEM II/A-P (« C-La-C ») se sont avérés être les meilleures options.

Néanmoins, certaines pistes n'ont pas été assez explorées compte tenu des délais de l'étude, comme par exemple : la lixiviation sur des mélanges avec chaux + ciment + cendres, la variation des pourcentages dans les mélanges ternaires "laitier + ciment + cendres", ou encore des types de mélange avec ciment + chaux + cendre + laitier. Une option intéressante serait également de tester des matériaux activés par les alcalins (géopolymères), reconnus pour piéger les métaux lourds.

Comme il est indiqué dans la littérature, les quantités et les taux des éléments libérés en solution dépendent de plusieurs facteurs tels que le pH, la concentration totale des éléments des phases solides, la répartition des éléments dans les particules de cendres volantes et l'incorporation des éléments dans des phases secondaires [Izquierdo et al. (2012) ; Jankowski et al. (2006) ; Iyer et al. (2002) ; De Groot et al. (1989)].

Le premier facteur, à savoir le pH, joue un rôle important sur la mobilité de certains éléments. L'alcalinité contribue à atténuer la lixiviation d'un grand nombre de métaux lourds, mais elle améliore également la mobilité des quelques espèces oxy-anioniques, telles que As, Cr, Mo, Sb, Se [Izquierdo et al. (2012) ; De Groot et al. (1989)].

Pour les solutions dont les valeurs de pH sont proches, d'autres phénomènes comme l'incorporation des éléments dans des phases secondaires peuvent expliquer des relargages

inattendus. Ainsi, le baryum aurait pu être encapsulé dans la matrice stabilisée sous forme de sulfate de baryum (formation d'autres composés ou adsorption chimique) ; le molybdène pourrait être absorbé ou adsorbé sur quelques nouvelles phases minérales [Izquierdo et al. (2012) ; Fuessle et al. (2000)]. Ce travail d'investigation pourrait faire l'objet d'une étude transversale.

Les problématiques en aval de cette première étude restent le respect simultané de toutes les valeurs seuils de l'arrêté ministériel du 28/10/10[Arrêté Ministériel (2010)], qui n'est vérifié pour aucun des différents mélanges testés selon l'EN12457-2, mais qui le sont pour les essais selon la norme française NF X31-211 sur monolithes. La carbonatation accélérée s'avère être critique, mais on peut se questionner sur cette hypothèse de vieillissement à très long terme qui s'avère être certainement trop sévère par rapport à la réalité du terrain.

Tout cela ouvre donc de nombreuses perspectives quant à l'étude de la stabilisation des cendres volantes Spreader Stoker:

- L'étude approfondie du piégeage d'éléments comme le molybdène et le baryum ;
- Le test de nouvelles formulations plus affinées pour la stabilisation des cendres, et l'utilisation d'activant pour améliorer les résistances en compression par exemple ;
- L'amélioration de la prise en compte des aspects économiques du projet afin de trouver le meilleur compromis possible entre le respect de la réglementation et les coûts engendrés.

C'est dans ce sens que ce volet de la thèse a été poursuivi par un post-doctorat de 7 mois, durant lequel une étude un peu plus élaborée a été lancée sur des matrices visant à piéger la totalité des éléments. Cette étude a débouché sur une proposition de formulations visant à fabriquer sur site des blocs de 1m³ de volume qui seraient stockés de 7 à 28 jours avant d'être écoulés en carrière [Hot et al. (2014)].

Chapitre C-2 : Réalisation de ciments de laboratoire et étude expérimentale à l'échelle du mortier

Sommaire

INTRODUCTION	139
I. Fabrication des ciments de laboratoire.....	139
I.1. Broyabilité des matériaux.....	139
I.2. Méthodes de broyage pour la fabrication de ciments	141
I.2.1. Le Broyage Commun des matériaux (B.C.) (co-broyage).....	141
I.2.2. Le Broyage Séparé des différents matériaux (B.S.).....	142
I.2.3. Le broyage séparé suivi d'un cobroyage afin d'avoir une Finesse Contrôlée équivalente pour tous les ciments fabriqués (F.C.)	143
I.3. Les ciments fabriqués	144
II. Résultats des ciments fabriqués en laboratoire	148
II.1. Surfaces spécifiques Blaine (SSB)	148
II.1.1. Effets du broyage commun (méthode B.C.) sur la finesse Blaine.....	148
II.1.2. Effet du broyage séparé (méthode B.S.) sur la finesse Blaine	149
II.1.3. Fixation de la finesse Blaine (méthode F.C.) des ciments fabriqués	151
II.2. Résultats sur pâtes / mortiers à l'état frais	152
II.2.1. Maniabilité LCL des mortiers à base des ciments de laboratoire	152
II.2.2. Mesure de propriétés rhéologiques sur des pâtes de ciment.....	156
II.3. Résultats à l'état durcissant sur pâtes	162
II.3.1. Consistance normalisée et temps de prise	162
II.3.2. Calorimétrie isotherme	163
II.4. Résultats sur mortiers à l'état durci	167
II.4.1. Effets du broyage commun (B.C.) sur les résistances en compression	167
II.4.2. Effets du broyage séparé (B.S.) sur les résistances en compression	170
II.4.3. Effets de la finesse constante (F.C.) sur les résistances en compression	176
II.5. Essais de colorimétrie	177
III. Bilan et exploitation des résultats obtenus sur mortiers	178

III.1. Bilan sur la maniabilité des mortiers en fonction du type de broyage	178
III.2. Bilan des résistances en compression sur les CEM II/A et CEM II/B	180
III.3. Exploitation des données par analyse en composantes principales et réseaux de neurones artificiels	182
III.3.1. Corrélation des données.....	182
III.3.2. Prédiction des surfaces spécifiques de ciment et des résistances en compression grâce à des réseaux de neurone artificiels (RNA).....	185
CONCLUSION.....	190

INTRODUCTION

Dans le chapitre B-3, les CVSS ont montré plusieurs similarités physico-chimiques avec les cendres volantes de charbon pulvérisé ainsi qu'une activité pouzzolanique significative lors de mesures de consommation de chaux par ATG. Dans ce chapitre nous avons fabriqué, à partir des matériaux disponibles sur l'île de la Réunion, plusieurs ciments en laboratoire afin de tester la faisabilité d'une incorporation des cendres dans des ciments composés. Pour cela nous avons déterminé leurs propriétés, notamment leur surface spécifique Blaine selon différents procédés de broyage, puis différentes caractéristiques de pâtes et mortiers à base de ces ciments de laboratoire ont été évaluées.

Ces essais permettent notamment d'alimenter la base de données nécessaire à une éventuelle normalisation des CVSS dans les ciments tropicaux, puis de donner des résultats quantitatifs sur les effets des imbrulés sur les propriétés des mortiers aux états frais et durcissant.

I. Fabrication des ciments de laboratoire

I.1. Broyabilité des matériaux

La Figure C2- 1 est une image du broyeur utilisé pour étudier la broyabilité des matériaux ainsi que la fabrication des ciments en laboratoire. Il s'agit d'un broyeur de type planétaire avec une jarre de volume 1L et des billes en porcelaine d'environ 2 cm de diamètre. Au vu des dimensions de la jarre, la quantité de matériau doit être limitée pour assurer un broyage adéquat et le plus homogène possible.



Figure C2- 1 : Broyeur planétaire avec billes en porcelaine

Pour ces essais, la masse introduite a été fixée arbitrairement à 600g afin d'avoir des repères de mesure ainsi qu'une bonne répétabilité des broyages. En effet, d'après nos expérimentations de broyages, la quantité introduite influe de façon non négligeable sur le temps de broyage pour l'obtention d'une surface spécifique Blaine (SSB) désirée. Cette SSB a été mesurée systématiquement après les broyages selon la norme EN 196-6.

Dans le but d'appréhender les différences de comportement lors du broyage, un suivi de la SSB en fonction du temps de broyage a été réalisé (Figure C2- 2) sur les différents matériaux

ayant servi pour la fabrication des ciments de laboratoire. D'après les résultats, on peut remarquer principalement :

- Une broyabilité beaucoup moins élevée pour le clinker, principal constituant des ciments Portland, ainsi que pour le laitier qui en est très proche.
- La pouzzolane est ramenée dans la même gamme de finesse que les CVSS au bout de quelques minutes de broyage, mais reste néanmoins moins broyable que celles-ci. Elle aura donc probablement des particules moins fines que les CVSS dans nos ciments.
- Le gypse sera probablement le matériau avec les plus fines particules dans nos liants puisqu'il atteint $10000 \text{ cm}^2/\text{g}$ dès 15 min de broyage.

On remarque donc des différences de comportement face au broyage à la fois en termes de broyabilité mais aussi dans les gammes de finesse qui peuvent être atteintes. En effet, pour le gypse et les CVSS, on atteint des SSB aux alentours de $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ dès 5 min de broyage. Cependant, en observant les pentes de leurs courbes respectives entre 5 et 10 min, on remarque que les CVSS ont une cinétique ralentie. Pour la pouzzolane, on a une courbe de broyage plutôt linéaire jusqu'à 20 min de broyage, ensuite la broyabilité diminue fortement pour atteindre environ $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ au bout de 30 min. Le laitier et le clinker gardent un comportement linéaire au-delà de 80 min de broyage avec des SSB de l'ordre de $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ et une broyabilité qui a une légère tendance à être plus élevée pour le laitier.

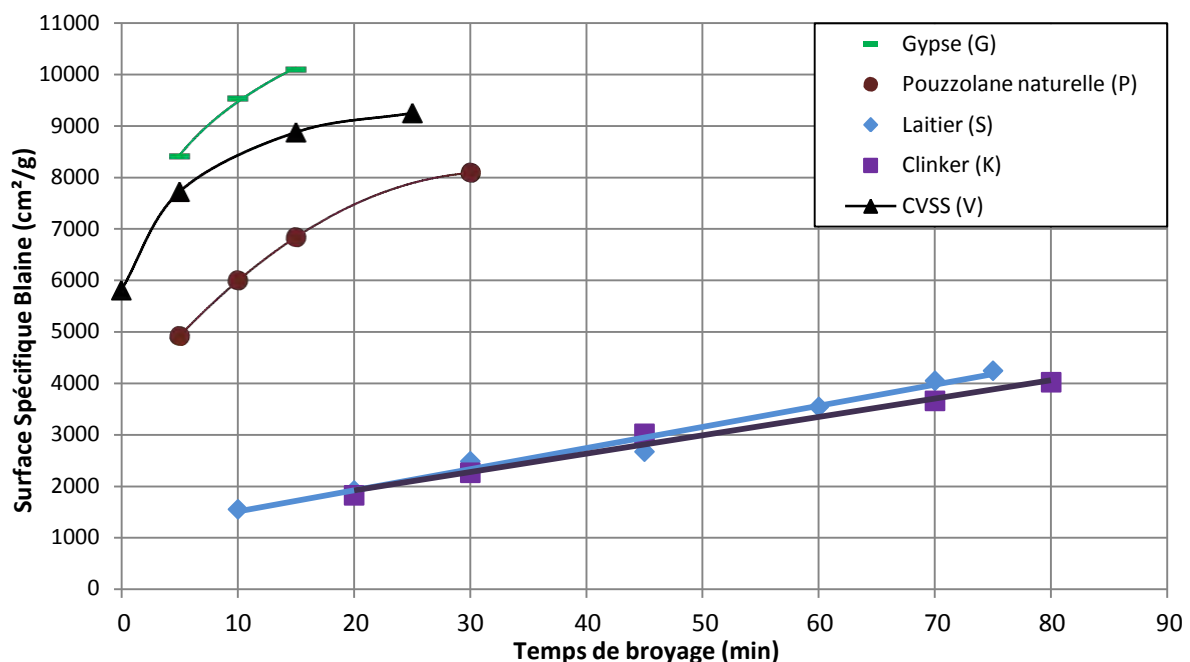


Figure C2- 2 : Broyabilité des matériaux utilisés pour la fabrication des ciments, mise en évidence par un suivi de la surface spécifique Blaine en fonction du temps de broyage

I.2. Méthodes de broyage pour la fabrication de ciments

Pour la fabrication des ciments à petite échelle en laboratoire, trois méthodes de broyage ont été retenues, chacune ayant un objectif défini.

I.2.1. Le Broyage Commun des matériaux (B.C.) (co-broyage)

La méthode consiste à peser et insérer les différents constituants du ciment directement dans le broyeur puis lancer un broyage commun de 35 min (Figure C2- 3). Cette durée de broyage a été choisie grâce à une étude préliminaire sur le ciment de référence CEM II/A-P15 fabriqué par nos soins, dont l'objectif était de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'une finesse Blaine d'environ 3500 cm²/g qui correspond à celle du ciment actuellement commercialisé sur l'île de la Réunion.

L'intérêt de réaliser un « broyage commun » des matériaux avec une durée fixe est notamment de vérifier si l'utilisation des cendres volantes Spreader Stoker (CVSS) est plus avantageuse pour ce type de broyage chez un cimentier, car elle permettrait éventuellement de voir si on peut obtenir de meilleures finesse et de meilleurs résultats qu'avec la pouzzolane à temps de broyage équivalent. Pour notre étude, l'inconvénient principal de cette méthode de broyage réside en l'exploitation scientifique des résultats. En effet, compte tenu des différences de broyabilité de chacun des constituants mises en évidence précédemment, leur comportement respectif durant le broyage commun sera difficilement identifiable.

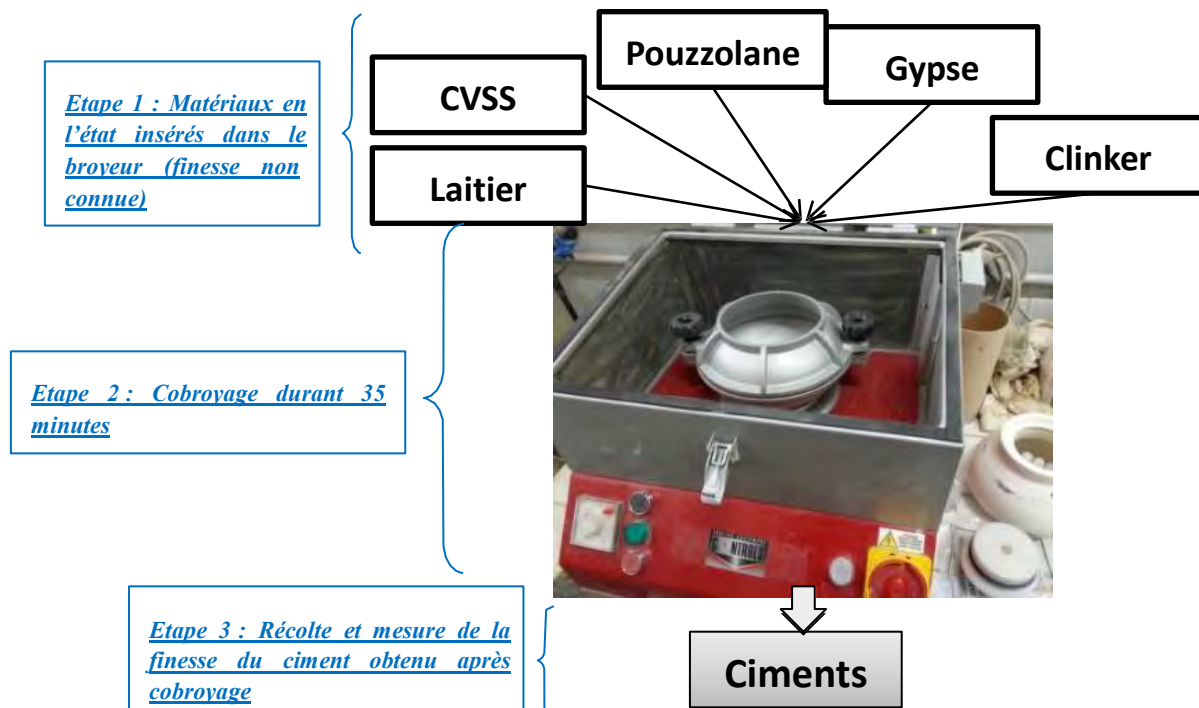


Figure C2- 3 : Illustration du broyage commun (B.C.)

I.2.2. Le Broyage Séparé des différents matériaux (B.S.)

Dans une deuxième approche, nous avons procédé à des broyages séparés de chaque constituant (clinker, pouzzolane, laitier, gypse) avant d'homogénéiser le mélange dans le broyeur pendant environ 1,5 min (Figure C2- 4). Le clinker et le laitier ont été broyés jusqu'à une finesse considérée comme suffisante pour une bonne réactivité, c'est à dire environ 3500 cm^2/g Blaine pour le clinker et 4500 cm^2/g Blaine pour le laitier. La pouzzolane a été broyée pour atteindre une finesse Blaine équivalente à celle des CVSS, donc proche de 5500 cm^2/g . Compte tenu de la haute broyabilité du gypse, mise en évidence dans la partie précédente (cf. partie I.1. Broyabilité des matériaux), sa finesse a été fixée à 6100 cm^2/g . Ce type de broyage a donc permis de maîtriser la finesse initiale de chacun des constituants introduits pour fabriquer le ciment.

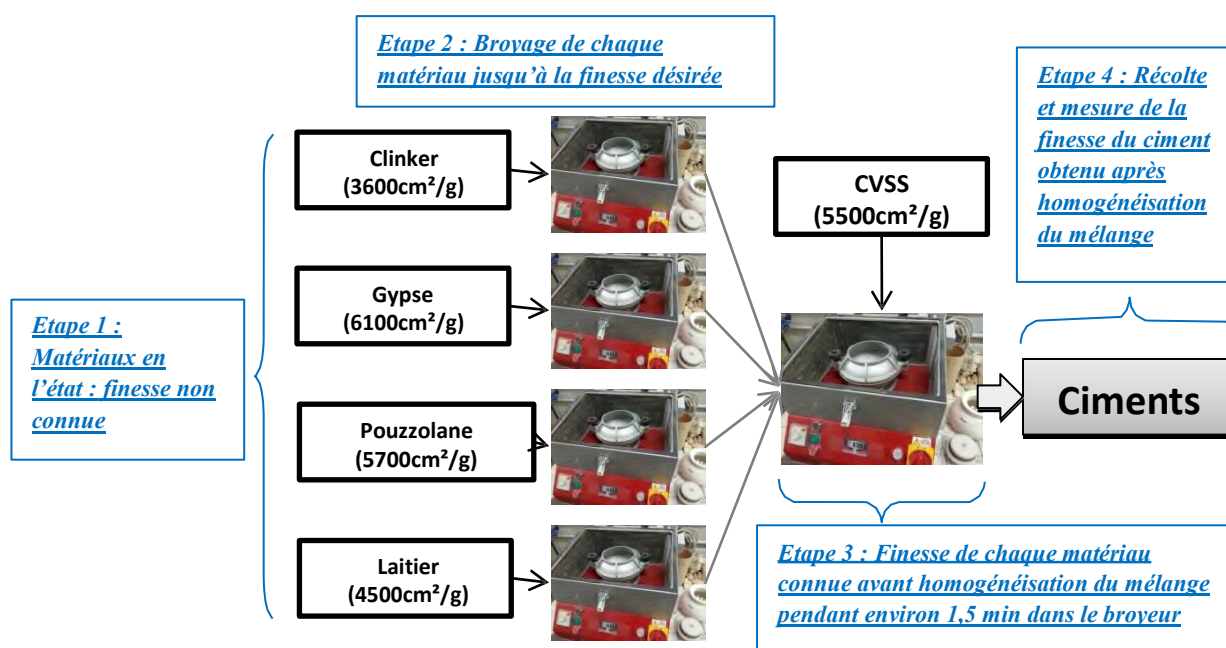


Figure C2- 4 : Illustration du Broyage Séparé (B.S.) avec SSB des différents matériaux définie en cm^2/g

❖ Le broyage séparé avec un gypsage variable (G.V.) par rapport à la quantité de clinker

Cette méthode est identique à la méthode BS (Figure C2- 4), avec pour seule différence une adaptation du taux de gypse au taux de clinker. En effet, dans **toutes les autres méthodes, un taux de gypse de 4% en masse de la composition finale** a été utilisé ; dans la **méthode G.V., ce taux a été revu à 4% de la masse de clinker**. La quantité de gypse est donc variable suivant les compositions et sera plus faible que pour les mélanges réalisés avec la méthode B.S.

Le but de ce type de broyage a été de vérifier l'effet activant des particules fines de gypse, en excès dans la solution interstitielle, par un effet de germination hétérogène ainsi qu'une action sulfatique. En effet, le gypse réagit dans la solution avec le clinker afin d'empêcher une prise trop rapide du ciment. Au-delà de 5% par rapport à la quantité de clinker, il sera probablement

en excès dans la solution interstitielle, ce qui est le cas pour la méthode B.S. Ces fines particules pourront donc servir de site de germination pour les additions minérales et former de l'ettringite en réagissant avec le laitier, ayant pour conséquence une augmentation des résistances [Malhotra (1987)].

I.2.3. Le broyage séparé suivi d'un cobroyage afin d'avoir une Finesse Contrôlée équivalente pour tous les ciments fabriqués (F.C.)

La dernière méthode utilisée a consisté à procéder tout d'abord à un broyage séparé comme pour la méthode B.S., puis à un cobroyage du mélange défini afin d'atteindre une surface spécifique Blaine visée et constante quel que soit le mélange, c'est-à-dire une SSB équivalente pour les différents ciments fabriqués (Figure C2- 5).

Pour ce faire, nous avons commencé par fabriquer le ciment qui aurait eu la finesse Blaine la plus élevée, à savoir le ciment avec 35% de CVSS (cf. partie I.3. Les ciments fabriqués). En effet, il s'agit du mélange qui contient la plus grosse quantité de CVSS dont les particules ont une surface spécifique Blaine environ 2 fois plus élevée que le clinker broyé. Ensuite, les autres ciments ont été réalisés en procédant par un cobroyage (après le broyage séparé des différents matériaux) jusqu'à atteindre la bonne finesse Blaine. Ce type de broyage permet de ne pas sous-broyer les constituants comme le clinker ou le gypse, tout en veillant à obtenir une finesse définitive proche de celle visée identique pour tous les ciments.

L'intérêt ici est de montrer l'effet de remplacement du clinker tout en gardant la même finesse pour les différents ciments produits¹. L'inconvénient de ce type de broyage est que, suivant le temps de cobroyage pour atteindre la finesse visée, on s'écarte des finesses initiales des matériaux, surtout ceux pour lesquels la broyabilité est élevée. Par exemple, un CEM II/A qui contient 83% de clinker, 13% de CVSS et 4% de gypse nécessite un cobroyage beaucoup plus long qu'un CEM II/B qui contient 70% de clinker et 30% de CVSS. Cette durée de cobroyage plus élevée aura donc une incidence directe sur le gypse et les CVSS qui ont des broyabilités élevées en comparaison avec le clinker ou le laitier (cf. Broyabilité des matériaux).

¹ Il faut noter que la distribution de taille des particules (DTP) avait aussi son importance dans cette partie car si la finesse possède un rôle indéniable, la DTP aussi. Cependant, le choix de travailler avec la finesse a été adopté d'une part pour des raisons pratiques (essai plus rapide et plus facile à faire), et d'autre part car le broyage en laboratoire est différent du broyage industriel, il était donc intéressant de pouvoir faire un comparatif avec cette caractéristique.

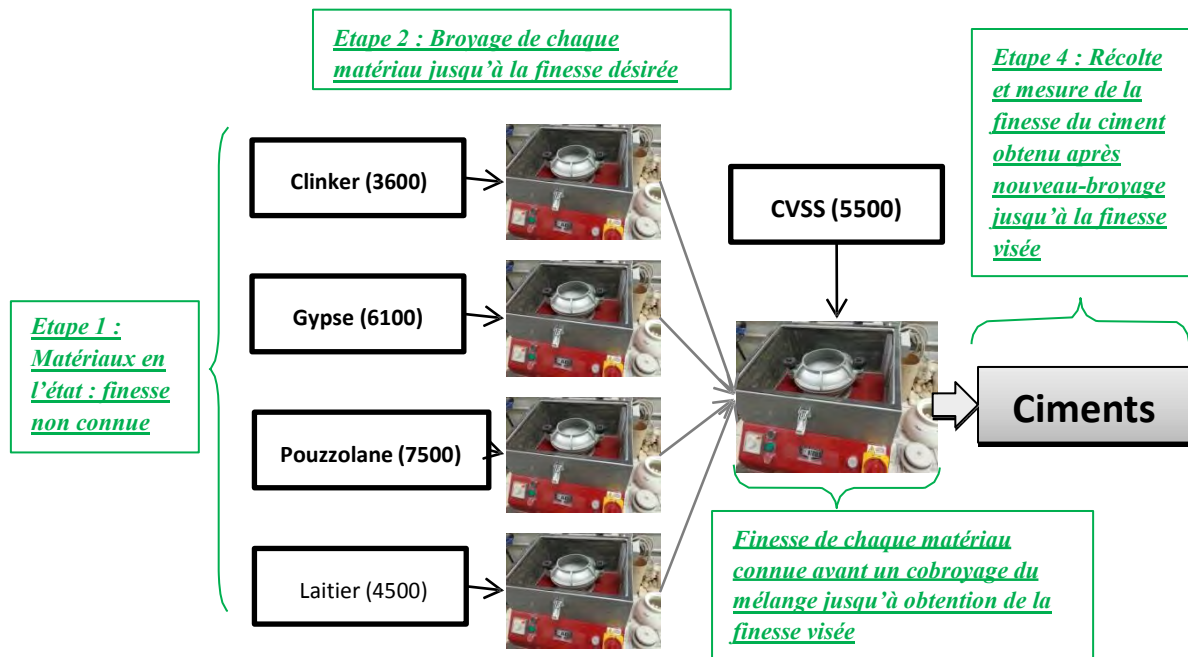


Figure C2- 5 : Illustration du Broyage F.C. avec SSB des différents matériaux définie en cm^2/g

I.3. Les ciments fabriqués

Pour le choix des ciments à fabriquer, plusieurs possibilités étaient envisageables. Nous nous sommes donc basés sur le tableau de référence présentant les différentes familles de ciments courants issus de la norme NF EN 197-1 [2012]

Les chiffres présentés dans le Tableau C2- 1 correspondent à des plages de pourcentages massiques pour les constituants concernés ; les additions disponibles pour cette étude sont symbolisées par les cadres vert, rouge et gris. Les lignes bleues correspondent aux types de ciments courants envisageables avec les différentes additions.

Tableau C2- 1 : Les 27 produits de la famille des ciments courants selon la norme EN 197-1

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse) ^{a)}								Constituants secondaires
			Constituants principaux								
			Clinker	Fumée de silice	Naturelle calcinée	Calcaire	Schiste calciné	Calcaire			
			K	D ^{b)}	Q	W	T	L	LL		
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-S	65-79	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	6-10	—	—	—	—	—	0-5	
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-P	65-79	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-Q	80-94	—	6-20	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	—	21-35	—	—	—	—	0-5	
CEM II	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-W	80-94	—	—	6-20	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-W	65-79	—	—	21-35	—	—	—	0-5	
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	6-20	—	—	0-5	
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	21-35	—	—	0-5	
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	6-20	—	0-5	
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	21-35	—	0-5	
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	6-20	0-5	
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	21-35	0-5	
	Ciment Portland composé ^{c)}	CEM II/A-M	80-94	—	—	—	▶				0-5
		CEM II/B-M	65-79	—	—	—	▶				0-5
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/B	20-34	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/C	5-19	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM IV	Ciment pouzzolanique ^{c)}	CEM IV/A	65-89	◀	11-35	▶	—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	◀	36-55	▶	—	—	—	0-5	
CEM V	Ciment composé ^{c)}	CEM V/A	40-64	—	18-30	—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	—	31-50	—	—	—	—	0-5	

a) Les valeurs indiquées se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires.

b) La proportion de fumées de silice est limitée à 10 %.

c) Dans le cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux, autres que le clinker, doivent être déclarés dans la désignation du ciment (voir un exemple à l'article 8).

Le Tableau C2- 2 est un récapitulatif des lignes et colonnes du Tableau C2- 1 que nous avons retenues. Actuellement, le marché du ciment sur l'île de la Réunion est essentiellement occupé par des CEM II/A-P et CEM II/B-P, qui sont des ciments Portland à la pouzzolane naturelle. Il sera donc essentiel de comparer avec ces derniers les ciments fabriqués avec les CVSS, mais aussi d'élargir le champ de recherche en proposant différents types de ciments composés avec laitier, pouzzolane et cendres volantes.

Les CEM II/A-P, CEM II/A-V, CEM II/B-P et CEM II/B-V, principaux ciments de notre étude, ont été effectués pour les 4 modes de broyages explicités précédemment, afin d'en comparer les effets. Nous avons par la suite choisi quelques autres ciments à étudier en broyage commun (B.C.) mais surtout en broyage séparé (B.S.) pour faciliter l'interprétation des résultats.

Tableau C2- 2 : Les types de ciments retenus pour notre étude

	Ciments	Clinker (K)	Laitier (S)	Pouzzolane (P)	Cendres (V)
•CEM II avec pouzzolanes naturelles	CEM II/A-P	80-94	-	6-20	-
	CEM II/B-P	65-79	-	21-35	-
•CEM II avec CVSS	CEM II/A-V	80-94	-	-	6-20
	CEM II/B-V	65-79	-	-	21-35
•CEM II avec pouzzolanes + CVSS avec laitier + pouzzolanes avec laitier + pouzzolanes + CVSS	CEM II/A-M	80-94	6-20		
	CEM II/B-M	65-79	21-35		
•CEM IV avec pouzzolanes + CVSS	CEM IV/A	65-89	-	11-35	
	CEM IV/B	45-64	-	36-55	
•CEM V avec laitier + CVSS avec laitier + pouzzolanes avec laitier + pouzzolanes + CVSS	CEM V/A	40-64	18-30	18-30	
	CEM V/B	20-38	31-50	31-50	

Le Tableau C2- 3 présente une synthèse des ciments qui ont été fabriqués, avec des codes couleurs qui seront ceux conservés pour la suite dans les figures de résultats. Les chiffres inscrits après les symboles des constituants indiquent le pourcentage massique de ces derniers dans le ciment composé. Les modes de fabrication sont détaillés dans la partie I.2

- En **bleu**, les ciments binaires à la **pouzzolane**
- En **noir**, les ciments binaires aux **cendres volantes**
- En **orange**, les ciments binaires aux **cendres volantes traitées (sans imbrûlés)**
- En **rouge**, les ciments ternaires **pouzzolane/cendres**
- En **vert**, les ciments ternaires **laitier/pouzzolane** et **laitier/cendres**
- En **violet**, quaternaires **pouzzolane/cendre/laitier**

Tableau C2- 3 : Liste des ciments fabriqués et type de broyage appliqué

	Constituants (pourcentage massique)					Mode de fabrication			
	Clinker (K)	Laitier (S)	Pouzzolane (P)	Cendre V (CVSS)	Cendre V* (CVSS traitée)	Broyage commun (B.C.)	Broyage séparé (B.S.)	Gypsage variable (G.V.)	Finesse contrôlée (F.C.)
CEM II/A-P15	85		15			X	X	X	X
CEM II/A-V15	85			15		X	X	X	X
<u>CEM II/A-V*15</u>	85				15	-	X	-	-
CEM II/A-V20	80			20		X	X	X	X
CEM II/B-V25	75			25		X	X	X	X
CEM II/B-P30	70		30			X	X	X	X
CEM II/B-V30.	70			30		X	X	X	X
<u>CEM II/B-V*30.</u>	70				30	-	X	-	-
CEM II/B-V35	65			35		X	X	X	X
CEM V/A-S20-V20	60	20		20		-	X	-	-
CEM V/A-S20-P20	60	20	20			-	X	-	-
CEM II/AM-P5-V15	80		5	15		X	X	-	-
CEM II/BM-P5-V20	75		5	20		X	X	-	-
CEM IV/A-P10-V25	65		10	25		X	X	-	-
CEM V/A-S20-P10-V10	60	20	10	10		-	X	-	-
CEM V/A-S20-P10-V20	50	20	10	20		-	X	-	-

II. Résultats des ciments fabriqués en laboratoire

Hormis les résultats de surface spécifique Blaine, d'autres caractéristiques obtenues tel que la composition chimique sur certains ciments seront détaillées en Annexes C-2.

II.1. Surfaces spécifiques Blaine (SSB)

Les surfaces spécifiques Blaine ont été mesurées pour chaque ciment fabriqué suivant les modes de broyage adoptés. Dans cette partie, seront présentées succinctement les SSB obtenues pour les ciments fabriqués avec les différents modes de broyage : (B.C., B.S., G.V. et F.C.)

II.1.1. Effets du broyage commun (méthode B.C.) sur la finesse Blaine

Les premiers broyages de notre étude ont été effectués par cette méthode ; pour rappel, l'objectif premier dans la démarche adoptée a été d'atteindre la finesse du ciment A-P15 commercialisé sur l'île de la Réunion (environ 3600 cm²/g). Ensuite le temps de broyage obtenu a été imposé à tous les autres mélanges dans le but de vérifier l'influence de la quantité et du type d'addition pour un temps de broyage fixé.

Sur la Figure C2- 6, on peut constater les tendances suivantes :

- **Augmentation de la SSB avec l'augmentation du remplacement de clinker.** En effet comme montré dans la partie « I.1 Broyabilité des matériaux », le clinker est peu broyable comparé aux autres matériaux (sauf laitier). On va donc avoir un double effet de son remplacement lors du cobroyage, d'une part une diminution de la part la moins broyable du mélange et d'autre part l'augmentation de matériaux plus faciles à broyer.
- **SSB et broyabilité plus élevés des ciments avec CVSS (en noir sur la figure) vis-à-vis de ceux avec pouzzolane (en bleu sur la figure).** On remarque de même que l'écart de SSB est bien plus élevé à 30% de remplacement du clinker qu'à 15%. Cela est dû non seulement au fait que les CVSS sont déjà sous forme pulvérulente avant le broyage, mais probablement aussi du fait que leur broyabilité est plus grande que celle de la pouzzolane (cf. Figure C2- 2).
- **Les ciments composés avec CVSS/Pouzzolane (en rouge sur la figure) ont tendance à présenter une SSB légèrement plus élevée que ceux avec CVSS ;** cependant, cette tendance n'est pas vérifiée à 35% de remplacement du clinker. Ce phénomène pourrait s'expliquer par un meilleur arrangement granulaire des grains, réduisant ainsi la perméabilité du lit de poudre des mélanges lors de la mesure de SSB. En effet, avec un clinker moins broyable que la pouzzolane, qui elle-même est moins broyable dans ce mélange que les CVSS déjà sous forme pulvérulente, on aurait facilement des tailles de grains réparties de façon hétérogène.

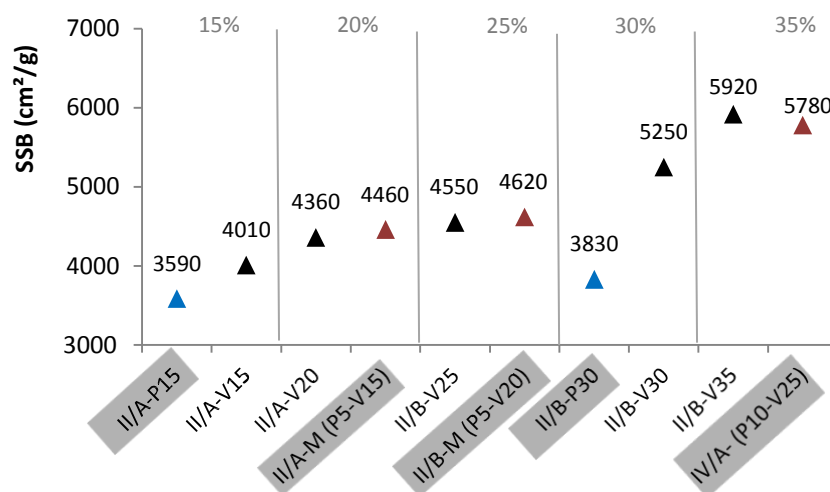


Figure C2- 6 : SSB des ciments fabriqués avec B.C. suivant la quantité de remplacement du clinker

II.1.2. Effet du broyage séparé (méthode B.S.) sur la finesse Blaine

En ce qui concerne les ciments fabriqués par la méthode B.S., les SSB sont relevées sur la Figure C2- 7. Pour cette méthode, nous rappelons que les différents matériaux ont été broyés en amont avec des objectifs de finesse différents. En effet, la pouzzolane avait été broyée pour avoir une finesse équivalente à celle des CVSS ($5700 \text{ cm}^2/\text{g}$) ; le gypse ($6100 \text{ cm}^2/\text{g}$), le clinker ($3600 \text{ cm}^2/\text{g}$) et le laitier ($4500 \text{ cm}^2/\text{g}$) ont été ramenés à une SSB considérée comme suffisante pour une bonne réactivité dans nos liants.

Les principales remarques sont les suivantes :

- Une bonne **corrélation est observée entre l'augmentation de SSB et l'augmentation de CVSS** dans les différentes compositions. On peut le constater sur les ciments binaires (CVSS seules, représentés par les triangles noirs sur la figure), mais aussi sur les ciments ternaires (CVSS/pouzzolane en rouge) et quaternaires (laitier/pouzzolane/CVSS en violet). La Figure C2- 8 vient aussi mettre en évidence cette corrélation en montrant une relation linéaire entre la quantité de CVSS et la SSB du ciment.
- Les **SSB des ciments avec CVSS sont supérieures à celles des ciments avec pouzzolane** (vérifié sur les ciments binaires mais aussi les ciments ternaires en vert sur la figure) **malgré le fait que les finesses de départ soient équivalentes pour ces 2 matériaux**. Cela pourrait s'expliquer par la phase d'homogénéisation des mélanges (cf. partie « I.2.2 Le Broyage Séparé des différents matériaux (B.S.) ») durant laquelle les CVSS, plus broyables que la pouzzolane à ce stade, aboutirait à une finesse plus importante. L'écart de SSB entre CVSS et pouzzolane, plus grand à 30% de remplacement (vs 15% de remplacement) semble confirmer cette hypothèse.
- On retrouve une **tendance des ciments composés CVSS/pouzzolane présentant des SSB plus élevées que les ciments avec CVSS**, et ce, pour les différents taux de remplacement de clinker. Cela pourrait être dû, comme pour les ciments B.C. à un

meilleur arrangement granulaire, avec ici des SSB plus élevées car les matériaux ont été broyés en amont.

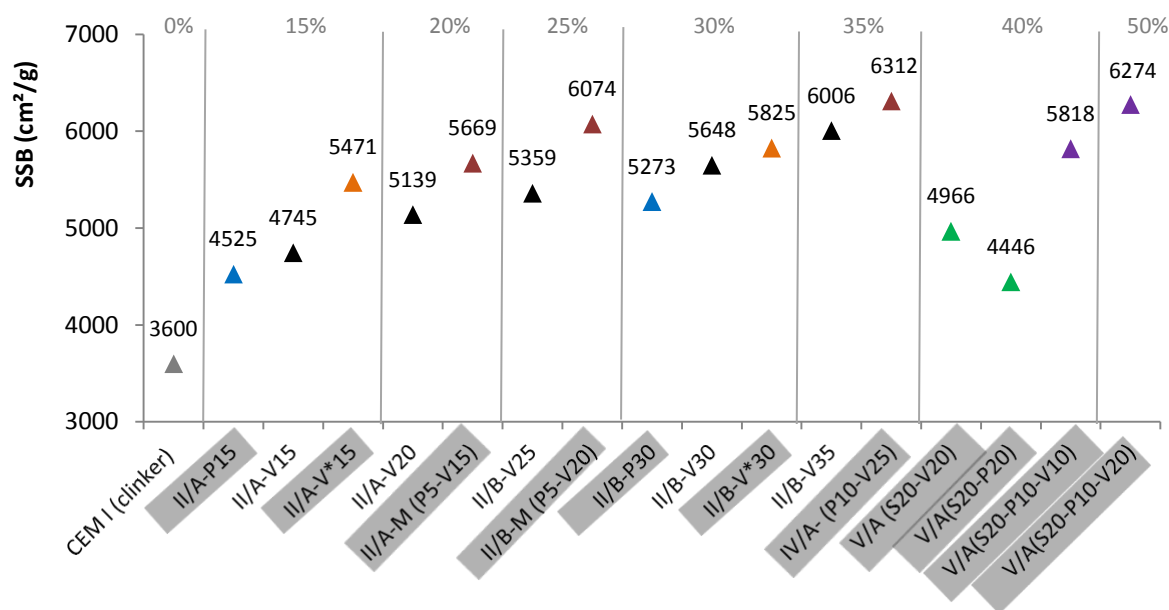


Figure C2- 7 : SSB des ciments fabriqués avec B.S. suivant la quantité de remplacement du clinker

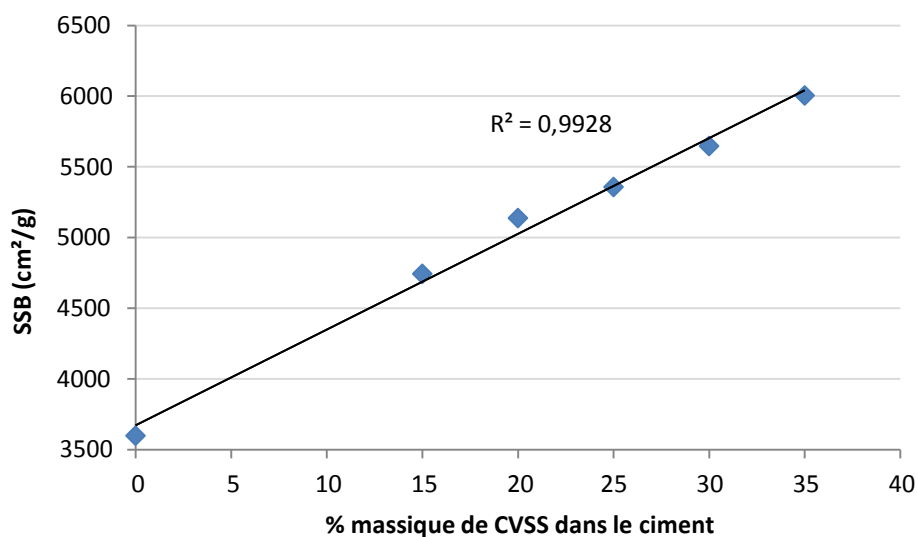


Figure C2- 8 : Corrélation entre la quantité de CVSS et la surface spécifique Blaine du ciment associé

❖ Effet du gypsage variable (méthode G.V.) sur la finesse Blaine

La Figure C2- 9 présente les SSB des ciments obtenus par la méthode G.V. (cf. partie « Le broyage séparé avec un gypsage variable (G.V.) par rapport à la quantité de clinker »). On observe pour ces ciments les mêmes tendances et approximativement les mêmes finesse que

pour la méthode B.S. car, hormis la quantité de gypse, les procédés de fabrication B.S. et G.V. sont semblables.

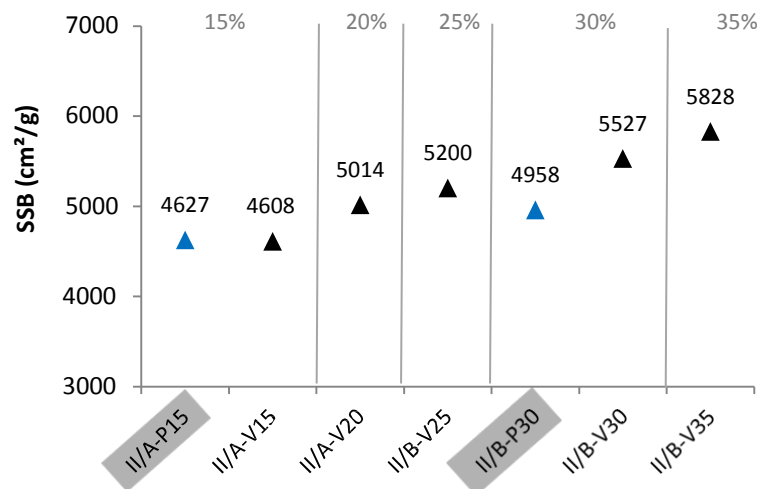


Figure C2- 9 : SSB des ciments fabriqués avec G.V. suivant la quantité de remplacement du clinker

II.1.3. Fixation de la finesse Blaine (méthode F.C.) des ciments fabriqués

Pour la méthode F.C., les différents ciments ont été ramenés à des SSB équivalentes. On peut vérifier ces résultats sur la Figure C2- 10, qui montre aussi que le temps de cobroyage diminue suivant le taux de remplacement du clinker et qu'il est supérieur pour les ciments avec pouzzolane en comparaison avec les CVSS. On observe aussi une légère variation de la finesse due à la difficulté de cette méthode à obtenir des SSB de façon aussi précise.

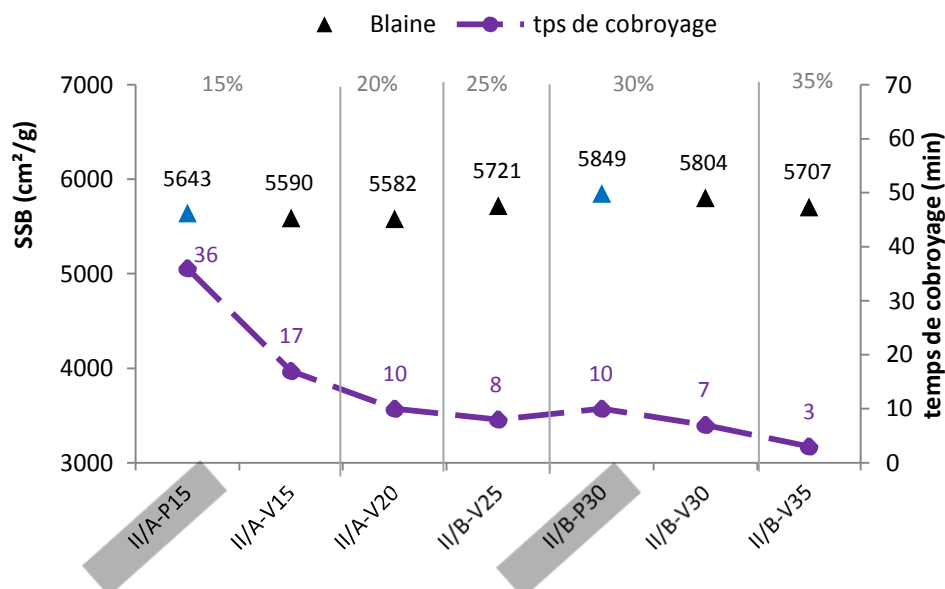


Figure C2- 10 : SSB des ciments fabriqués avec F.C. suivant la quantité de remplacement du clinker

II.2. Résultats sur pâtes / mortiers à l'état frais

II.2.1. Maniabilité LCL des mortiers à base des ciments de laboratoire

Dans cette partie seront présentés les résultats de maniabilité LCL sur des mortiers normalisés (toutes les formulations ont un rapport E/C=0,5) fabriqués avec les ciments choisis pour chaque type de broyage. Pour des raisons de quantité de liant disponible, la répétabilité n'a été vérifiée que sur 2 essais consécutifs et les écarts étaient de l'ordre de la seconde.

Dans l'analyse des résultats de cette partie, nous avons fait le choix de présenter les résultats de maniabilité LCL sans y associer les surfaces spécifiques Blaine des ciments afin d'éviter les redondances. Une exploitation des résultats avec l'association des SSB est proposée dans la partie « III. Bilan et exploitation des résultats ». Il faut noter que d'autres paramètres physiques comme la morphologie des particules ou la demande en eau jouent aussi un rôle dans la maniabilité des mortiers.

II.2.1.1. Effets du cobroyage sur la maniabilité LCL (B.C.)

La Figure C2- 11 présente les maniabilités LCL des mortiers normalisés fabriqués à partir des ciments obtenus par la méthode de broyage B.C. On remarque sur cette figure que :

- **La pouzzolane vis-à-vis des CVSS présente une meilleure maniabilité.** En effet, pour un taux équivalent de remplacement du clinker, les ciments avec pouzzolane ont un temps d'écoulement plus faible. Tous les mélanges ayant été réalisés avec un même E/C, cette augmentation du temps d'écoulement pour les mélanges avec les cendres peut s'expliquer par la finesse du ciment et la présence des imbrûlés qui augmente la demande en eau des cendres.
- En passant de 15% à 30% de pouzzolane (en bleu sur la Figure C2- 11), on a une augmentation importante du temps d'écoulement au maniabilimètre LCL. Par contre en passant de 15% à 35% de CVSS (en gris sur la Figure C2- 11), ce temps d'écoulement n'augmente que très peu. On pourrait donc dire que **l'augmentation de remplacement du clinker dans les mélanges B.C. entraîne une augmentation du temps d'écoulement plus importante pour les ciments avec pouzzolane que pour ceux avec CVSS.**
- En observant les temps d'écoulement de **mortiers avec les ciments ternaires pouzzolane/cendres** (en rouge sur la Figure C2- 11), on remarque une légère tendance, lorsque la quantité de pouzzolane passe de 5 à 10%, à diminuer le temps d'écoulement malgré l'augmentation du taux de remplacement, ce qui est en accord avec le fait que la pouzzolane améliore la maniabilité vis-à-vis des CVSS.

La finesse des matériaux jouant un rôle essentiel dans la maniabilité LCL du mortier associé, le fait de ne pas pouvoir déterminer, par ce type de broyage, les SSB des différents matériaux rend difficile l'interprétation des différences de comportements.

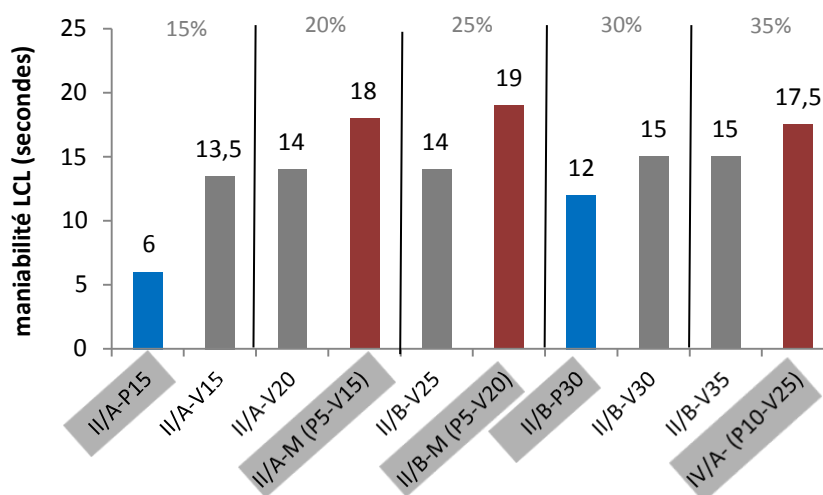


Figure C2- 11 : Maniabilité LCL des ciments fabriqués par broyage commun (B.C.) suivant la quantité de remplacement du clinker

II.2.1.2. Effets du broyage séparé sur la maniabilité LCL (B.S. et G.V.)

Les différences de temps d'écoulement observés entre ces deux types de broyage ont été quasi nulles. En effet, une petite variation de la quantité de gypse dans les mélanges effectués n'a pas influencé la maniabilité. Pour éviter toute redondance d'analyse, nous avons choisi de ne présenter qu'un seul graphique avec les valeurs obtenues sur les ciments fabriqués par broyages séparés des matériaux (Figure C2- 12).

Cette figure nous permet de faire les observations suivantes :

- **Le remplacement de clinker par n'importe quelle autre addition augmente le temps d'écoulement, donc réduit la maniabilité du mortier associé.** En effet, tous les temps d'écoulement au maniabilimètre LCL mesurés sont supérieurs à celui du mélange CEM I (2 secondes).
- Une augmentation de 15 à 30% de remplacement de clinker par de la pouzzolane (en bleu sur la Figure C2- 12) fait peu augmenter le temps d'écoulement. Pour les mélanges avec la cendre (en gris sur la Figure C2- 12), on assiste à une très forte augmentation du temps d'écoulement à partir d'un taux de remplacement de 30%, alors que les variations en-dessous et au-dessus de cette valeur sont faibles. **En termes de maniabilité, on aurait donc une limite de 30% pour l'utilisation de CVSS** à partir de laquelle l'usage d'adjuvants serait presque inévitable pour une bonne mise en place du matériau.
- **Pour un même taux de remplacement, on observe des comportements différents entre la pouzzolane et les CVSS.** Les mélanges avec 15% de remplacement ont des maniabilités voisines (respectivement 4 et 4,5s pour les mélanges II/A-P15 et II/A-V15), alors qu'à un taux de 30% de remplacement, la pouzzolane permet de conserver une maniabilité du même ordre de grandeur (6s) quand la cendre induit une augmentation importante du temps d'écoulement (14s). Cela confirme **une meilleure maniabilité apportée par la pouzzolane que celle apportée par les CVSS.**

Cette différence est probablement due à la présence d'imbrûlés (et aussi à la texture vacuolaire des grains de cendres) car, à 15% de remplacement, on ne peut pas conclure

sur une réelle baisse de maniabilité quand on remplace les CVSS par les CVSS* (3s versus 4,5s) compte tenu de l'incertitude sur les valeurs expérimentales. Cependant, pour un remplacement de 30%, la présence de CVSS* induit une diminution de moitié de la valeur de la maniabilité par rapport aux mélanges avec CVSS (14 s pour II/B-V*30 versus 7 s pour II/B-V30). **La tendance serait donc une augmentation croissante du temps d'écoulement suivant l'augmentation de la quantité d'imbrûlés.**

- La **présence de la pouzzolane dans des mélanges ternaires pouzzolane/CVSS** (en rouge sur la Figure C2- 12) **confirme la tendance à améliorer la maniabilité vis-à-vis des CVSS** que l'on a pu observer (confrontation des mélanges en rouge vs les mélanges en gris à 20, 25 et 35% de remplacement du clinker).
- **L'incorporation de laitier semble nuisible pour la maniabilité.** En effet, les temps d'écoulement des mortiers à base de ciments ternaire laitier/pouzzolane et laitier/CVSS (en vert sur la Figure C2- 12) sont plutôt élevés (étant respectivement de 14 et 17,5 secondes). Sur ces mêmes mélanges, on remarque encore que la pouzzolane comparée aux CVSS, a un effet légèrement positif sur la maniabilité puisqu'elle permet de diminuer les valeurs du temps d'écoulement.

Aussi, en remplaçant 20% de clinker par du laitier (mélange II/AV-20 comparé au mélange V/A-S20-V20 contenant 20% de laitier et 20% de CVSS), on a considérablement augmenté le temps d'écoulement, passant de 5,5 à 17,5 secondes.

- Les mélanges quaternaires laitier/pouzzolane/CVSS (en violet sur la Figure C2- 12) donnent des valeurs de maniabilité très écartées avec une différence de temps d'écoulement de 13 secondes (20,5 – 7,5) pour une augmentation de la quantité de CVSS de 10%. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'on atteint une limite de la quantité de clinker nécessaire pour maintenir la maniabilité en passant de 40 à 50% de remplacement de ce dernier.

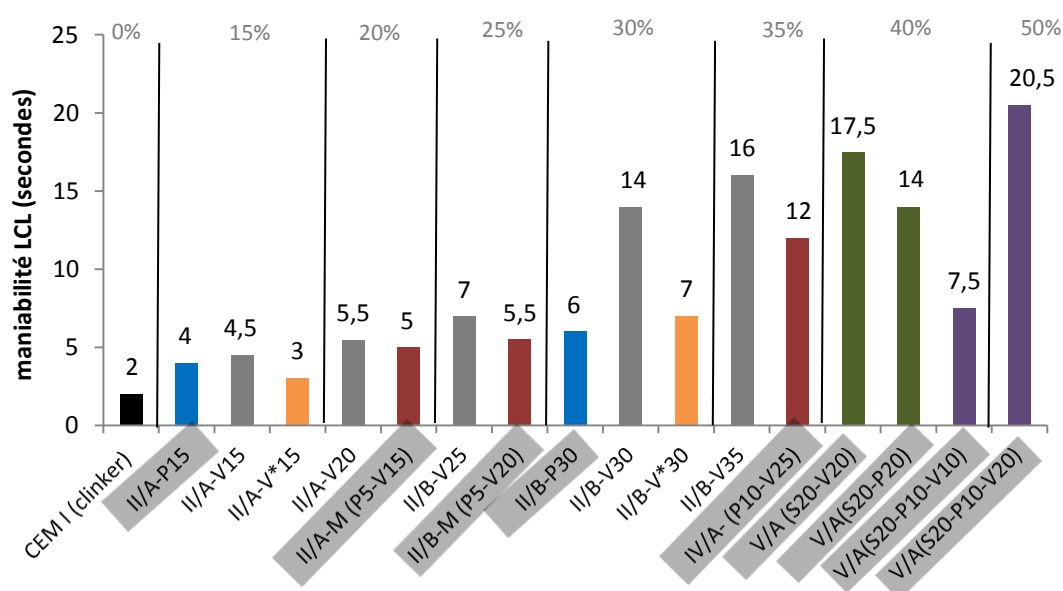


Figure C2- 12 : Maniabilité LCL des ciments fabriqués par broyages séparés (B.S.) suivant la quantité de remplacement du clinker

II.2.1.3. *Effet du contrôle de la finesse globales du ciment (méthode F.C.) sur la maniabilité LCL*

La Figure C2- 13 présente les maniabilités LCL obtenues sur des mortiers normalisés qui ont été fabriqués à partir des ciments de laboratoire faits par broyage avec une finesse contrôlée (F.C.). Tous les mélanges ayant la même finesse, cela permet de s'affranchir de ce paramètre dans nos analyses. On peut observer que :

- **Plus on remplace du clinker, plus on a une légère tendance à diminuer la maniabilité**, que ce soit pour la pouzzolane ou pour les CVSS
- **Le remplacement du clinker par de la pouzzolane a un effet moins notable qu'avec les CVSS**. En effet, en passant de 15% à 30% de remplacement, le temps d'écoulement des mélanges avec la pouzzolane (mélanges en bleu) n'augmente que d'une seconde alors que celui des mélanges avec CVSS (mélanges en gris), augmente de 4,5 secondes.
- Pour les mélanges avec CVSS (en gris sur la figure), un remplacement du clinker jusqu'à 25% ne montre pas de grande modification du temps d'écoulement (variation de 1 s par pas de 5% de remplacement). En revanche, à partir de 30%, le temps d'écoulement augmente très significativement (2,5s et 7s par pas de 5%).

Etant donné que les ciments ont tous la même SSB pour le mode de fabrication F.C., la finesse des différents constituants (non mesurable à cause du cobroyage) et la demande en eau des imbrûlés semblent être les facteurs principaux de ces différences de maniabilité LCL.

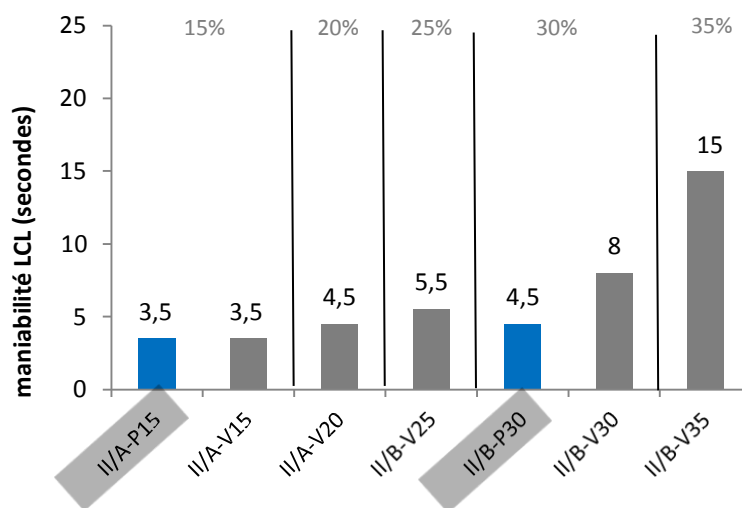


Figure C2- 13 : Maniabilité LCL des ciments fabriqués avec finesse contrôlée (F.C.) suivant la quantité de remplacement du clinker

II.2.2. Mesure de propriétés rhéologiques sur des pâtes de ciment

II.2.2.1. Essais de diamètre d'étalement au mini cône

L'essai d'étalement au cône montre généralement une forte corrélation avec le seuil de cisaillement ou la viscosité apparente à faible gradient de vitesse [Cyr, (1999)]. L'avantage principal d'utilisation le mini cône, outre sa facilité de mise en œuvre et sa bonne reproductibilité, est qu'il nécessite une faible quantité de pâte (environ 40 ml) en comparaison avec le cône de Marsh. Les essais ont été effectués sur des pâtes de ciment (CEM I) avec 30% de remplacement par des cendres (ABR1 et ABR*)² ou de la pouzzolane avec un rapport Eau / Liant de 0,5 (140g de ciment, 60g d'addition, 100g d'eau) et des quantités progressives de plastifiant (0 ; 0,35% ; 0,7% ; 1% ; 1,5% ; 2%).

La Figure C2- 14 présente les diamètres d'étalement ainsi que les affaissements obtenus dans le cas des mélanges trop peu fluides (voir Figure C2- 15). On note principalement que la **pouzzolane présente des étalements supérieurs aux CVSS**, ce qui semble être dû en grande partie à la présence d'imbrûlés car on remarque que les étalements de ABR* (30%) sont équivalents à Pouzzo (30%) aux points intermédiaires. La saturation semble être atteinte plus rapidement pour ABR*, cependant la pouzzolane présente une meilleure maniabilité à saturation. **La consommation de plastifiant par les imbrûlés est mise en évidence par l'étalement de ABR1 qui n'augmente significativement qu'au-delà de 0,5% d'insertion.**

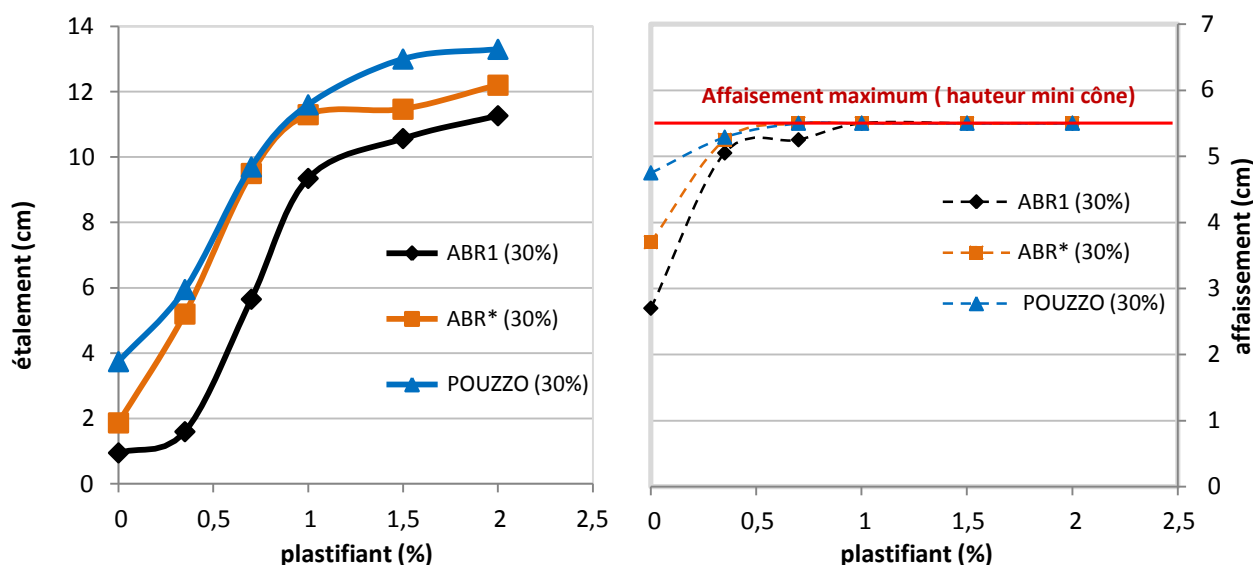


Figure C2- 14 : Diamètres d'étalement et affaissement au mini cône sur pâtes de ciment

² Dans cette partie, les essais ont été réalisés sur des pâtes avec des cendres en tant qu'additions et non de pâtes à base des ciments fabriqués, c'est pourquoi les notations ABR1 et ABR* (définies aux chapitres B2) correspondant à la cendre brute avant et après traitement seront utilisées dans les résultats.



Figure C2- 15 : Illustration du manque de fluidité de certaines pâtes pour l'étalement au mini cône

II.2.2.2. Caractéristiques rhéologiques sur pâtes de ciment avec remplacement partiel par des CVSS, CVSS* ou pouzzolane

Afin de préciser le comportement rhéologique des pâtes, nous avons choisi de compléter les mesures d'étalement au mini cône par des mesures plus précises effectuées à l'aide d'un rhéomètre de type Couette à cylindres coaxiaux. Les paramètres mesurés sont les courbes d'écoulement, la viscosité et le seuil de cisaillement.

Les propriétés rhéologiques des CVSS sont comparées à celles de la pouzzolane, puis afin d'observer le rôle des imbrûlés, des pâtes contenant des quantités croissantes de pouzzolane, de CVSS* et de CVSS ont été insérées en remplacement de CEM I pour la confection de pâtes dont les formulations sont données dans le Tableau C2- 4.

Tableau C2- 4 : Formulation des pâtes pour les essais au rhéomètre

Nomenclature pâte	Rapport Eau / Liant	Masse liant (g)	Taux de remplacements		
CEM I	0,5	200	/		
Pouzzo_	0,5	200	/	20%	30%
(CVSS*) ABR*_	0,5	200	10%	20%	30%
(CVSS) ABR1_	0,5	200	10%	20%	30%

Le protocole d'essais a permis d'effectuer des mesures de contraintes de cisaillement sur des paliers de vitesse imposée allant de 0 à 120 s⁻¹ afin d'obtenir les courbes d'écoulement et de viscosités ci-après (cf. Chapitre B-1 Méthodes).

La Figure C2- 16 présente les courbes d'écoulement du témoin (CEM I) et des pâtes avec 30% (à gauche) puis 20% de remplacement (à droite). Une première analyse de ces courbes indique pour l'ensemble des différents mélanges un type de comportement relativement semblable avec une contrainte de cisaillement qui augmente suivant le gradient de vitesse. On distingue 2 cas :

- Pour le CEM I, les mélanges à la pouzzolane et ceux avec cendres jusqu'à 20% de remplacement, cette augmentation de contrainte est moins marquée lorsque l'on atteint des gradients élevés. Cela traduit un comportement rhéofluidifiant de ces pâtes.
- Pour ABR1_30% et ABR*_30%, l'augmentation de contrainte ne présente pas la même allure, les courbes s'approchant d'un comportement binghamien ; les courbes de viscosités apparentes mettront mieux en évidence le comportement de ces pâtes.
- Les courbes d'écoulement montrent aussi que les écarts entre les courbes ABR et ABR* sont plus importants lorsqu'on passe de 20 à 30 % de remplacement. Le rôle des imbrûlés semble donc être à l'origine de ces différences observées.

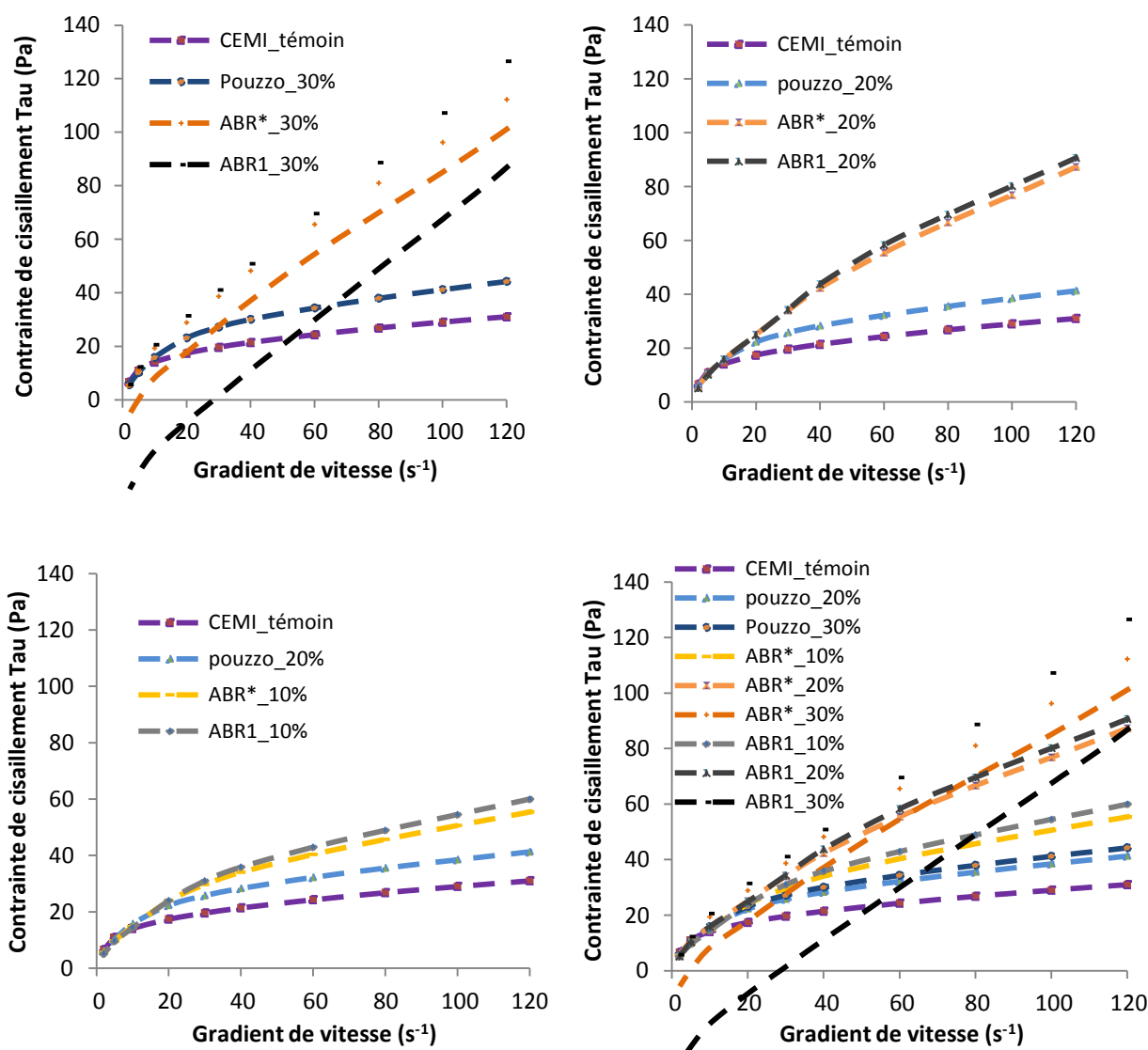


Figure C2- 16 : Courbes d'écoulement de pâtes de ciment avec remplacement à différents % par des CVSS, CVSS* ou pouzzolane

La Figure C2- 17 met en évidence les différences de contrainte de cisaillement observées, d'une part entre 10 et 20% d'addition (figure de droite) pour chaque gradient de vitesse imposé, d'autre part entre 20% et 30% d'addition (figure de gauche) pour les différents gradients de vitesse imposés. On peut y constater que :

- Pour la pouzzolane, la différence de contrainte entre 20% et 30% d'ajout (aux différents gradients de vitesse imposés) est peu significative. L'augmentation de pouzzolane à hauteur de 30% n'a donc pas d'effet significatif sur les contraintes de cisaillement et l'écoulement de la pâte.
- Pour les cendres ABR1 et ABR*, on a des différences de contrainte qui évoluent selon le gradient de vitesse : plus il est élevé plus la différence de contrainte est grande et donc, plus l'effet du taux de remplacement est marqué.

On peut remarquer que cet effet est le même pour les cendres ABR1 et ABR* jusqu'à 20% de remplacement, cependant à partir de 30% de remplacement on constate que la différence de contrainte est plus marquée pour la cendre ABR1. **Ce résultat met en évidence le rôle des imbrûlés qui devient significatif sur les contraintes de cisaillement et l'écoulement des pâtes cimentaires lorsque les CVSS sont utilisées à hauteur de 30%.**

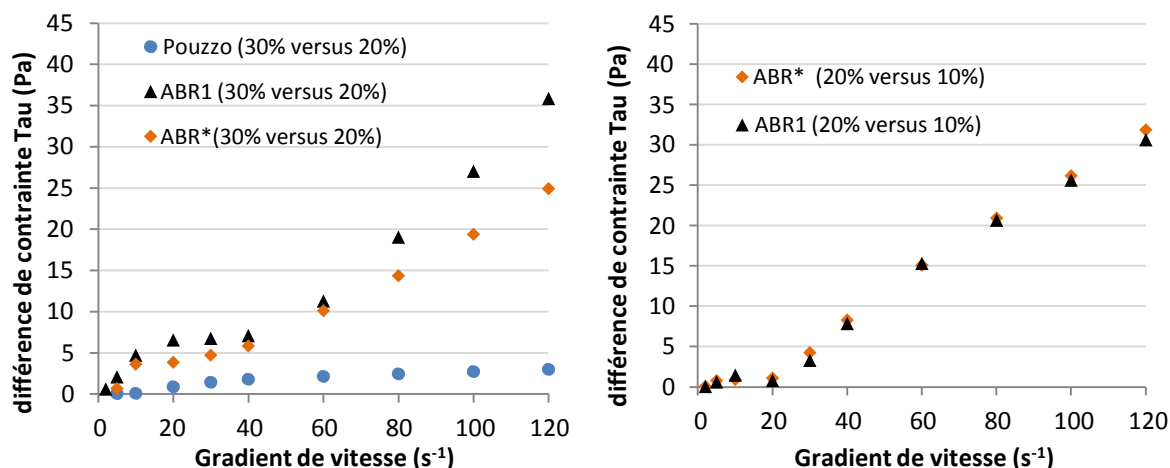


Figure C2- 17 : Mise en évidence de l'augmentation des différences de contrainte avec l'augmentation

Afin de comparer de façon quantitative les effets des différentes additions, la Figure C2- 18 reprend les contraintes de cisaillement mesurées au gradient de vitesse maximum appliqué sur les pâtes ($120 s^{-1}$), ainsi que les contraintes mesurées à un faible gradient de vitesse ($5 s^{-1}$).

Ces résultats mettent tout d'abord en évidence le fait qu'à un faible gradient de vitesse cet essai ne permet pas de discriminer correctement les contraintes de cisaillement des pâtes (en gris sur la figure). A l'opposé, les gradients de vitesse élevés induisent des écarts plus significatifs, c'est pourquoi le choix a été fait de comparer les contraintes de cisaillement à $120 s^{-1}$. On peut ensuite observer sur la Figure C2- 18 que :

- Le remplacement de CEM I par chacune des additions testées dégrade l'écoulement et augmente la contrainte de cisaillement

- La pouzzolane, jusqu'à 30% de remplacement, a une contrainte de cisaillement moins élevée que les cendres ABR1 et ABR*.
- Les cendres ABR* présentent des contraintes de cisaillement plus petites que ABR1 pour respectivement 10%, 20% et 30% de remplacement, cependant à 30% de remplacement l'écart est de 14 Pa au lieu alors qu'il est d'environ 5 Pa en dessous de ce taux de remplacement.

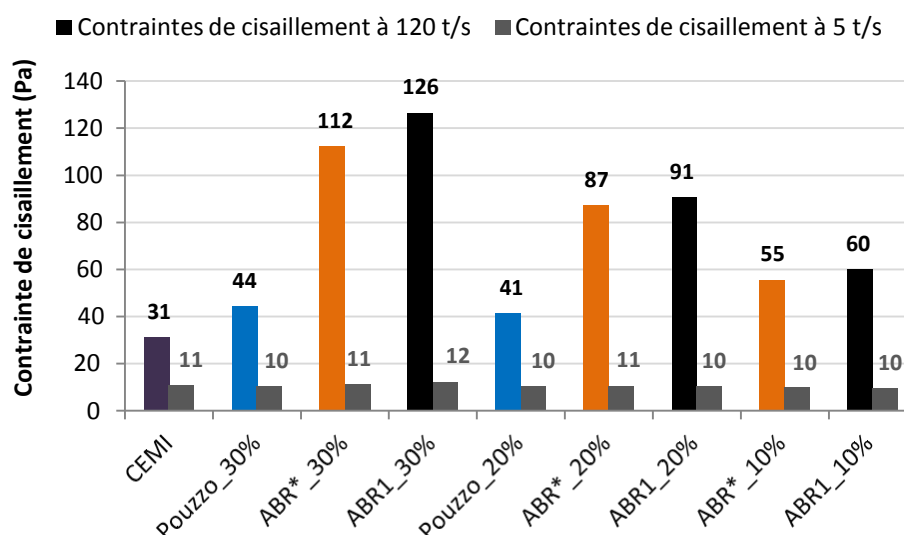


Figure C2- 18 : Contraintes de cisaillement mesurées à des gradients de vitesse imposés de 5 et 120 s⁻¹

La Figure C2- 19 représente les courbes de viscosité apparente des différentes pâtes en fonction du gradient de vitesse (pour rappel la viscosité apparente est le rapport de la contrainte de cisaillement sur le gradient de vitesse : $\mu = \text{Contrainte} / \text{Gradient}$; en Pa.s). **Le comportement rhéofluidifiant des pâtes est mis en évidence ici grâce à l'aspect des courbes qui présentent une diminution de la viscosité apparente suivant le gradient de vitesse.**

Les seuils de cisaillement des différentes pâtes sont présentés par la Figure C2- 20. Les résultats sont cohérents avec les maniabilités LCL sur mortier B.S. (Figure C2- 12), pour lesquelles on avait observé une forte augmentation du temps d'écoulement à partir de 30% de remplacement par des CVSS, alors que la même quantité de pouzzolane ou de CVSS* n'avait pas autant d'effet.

L'augmentation du seuil à 30% n'étant marquée que pour les pâtes ABR1 (CVSS), c'est pourquoi il semblerait que la quantité d'imbrûlés soit le paramètre le plus préjudiciable pour la rhéologie de nos pâtes de ciment car elle influe sur la demande en eau et la morphologie des particules. En effet, Malhotra et al (1994) rapporte que les cendres volantes entraînent généralement une réduction de la quantité d'eau nécessaire au maintien de la maniabilité des matrices cimentaires, mais que ce phénomène est généralement lié à certaines propriétés des cendres, notamment la perte au feu et la fraction de particules grossières supérieures à 45 μm . Ainsi, on peut retrouver dans la littérature des résultats montrant une augmentation de la

demande en eau (se traduisant par une baisse de consistance ou un accroissement des grandeurs rhéologiques) avec l'utilisation croissante d'addition [d'après Carles-Gibergues (1981), Malhotra (1994), cité par Cyr (1999)]. Dans le cas particulier des CVSS qui ont une perte feu très élevée, il semble donc cohérent d'avoir une augmentation des paramètres rhéologiques tels que le seuil de cisaillement et la viscosité des pâtes de ciment à cause d'un effet sur la demande en eau [Hobbs (1980, 1981), Sybertz (1991) cité par Malhotra (1994)].

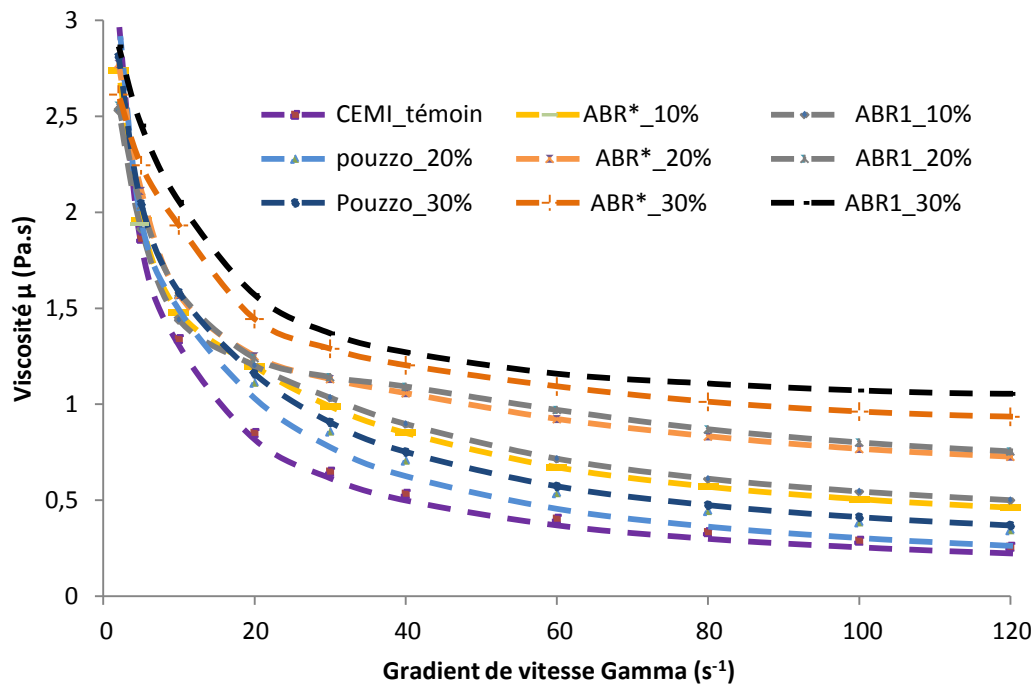


Figure C2- 19 : Courbes de viscosité de pâtes de ciment avec remplacement partiel par des CVSS, CVSS* ou pouzzolane

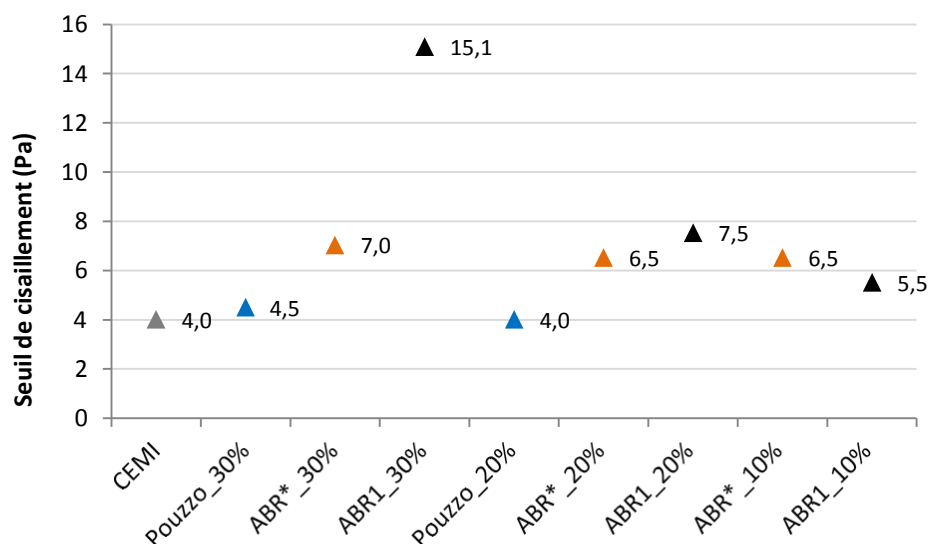


Figure C2- 20 : Seuils de cisaillement des différents mélanges effectués

II.3. Résultats à l'état durcissant sur pâtes

Les propriétés à l'état durcissant ont essentiellement été étudiées sur les ciments fabriqués par broyages séparés car, du fait que les finesses Blaine des différents matériaux y sont connues, c'est sur ce type de broyage qu'il était le plus intéressant d'analyser et d'interpréter les résultats obtenus.

II.3.1. Consistance normalisée et temps de prise

La Figure C2- 21 présente les valeurs obtenues pour les essais de consistance normalisée (axe des ordonnées à gauche) et de temps de prise (axe des ordonnées à droite) selon la norme EN 196-3. Il faut d'abord noter qu'une augmentation du rapport Eau/Ciment (E/C) nécessaire à l'obtention d'une consistance normalisée implique une demande en eau plus élevée du ciment d'essai. C'est dans ce sens que la Figure C2- 21 présente une **augmentation de la demande eau suivant l'augmentation du remplacement de clinker**, comme déjà montré précédemment. En comparant les points bleus avec les points noirs, on note aussi que pour atteindre une consistance normalisée, les **CVSS nécessitent plus d'eau que la pouzzolane. Le laitier semble aussi consommer moins d'eau que les CVSS**, puisqu'on observe une consistance normalisée moins élevée pour les ciments ternaires (en vert) contenant 40% de remplacement que pour le II/B-V30 (remplacement de 30%).

Globalement on a une augmentation du temps de prise suivant la diminution du clinker.

On peut néanmoins observer que :

- les temps de prise, tout comme la demande en eau, **semblent être défavorisés par les CVSS en comparaison avec la pouzzolane à 15% de remplacement.**
- **Il y a une forte augmentation du temps de début prise à 30% de remplacement**, quel que soit le matériau de substitution. Cependant, il y a aussi une réduction des écarts entre le début et la fin de prise.
- **Les CVSS, à ce taux de remplacement, ne causent pas d'augmentation du temps de prise malgré l'augmentation du rapport E/C.**
- En comparant la pâte IV/A-S20V20 avec II/A-V20, on observe une forte augmentation du temps de prise, le laitier en remplacement du clinker a donc un effet négatif sur ce paramètre causant, à 20% de remplacement, un début de prise presque 2 fois plus élevé. Cependant la combinaison Laitier/CVSS permet d'avoir un début de prise moins long que Laitier/Pouzzolane.

En comparant les différences entre 15% et 30% de remplacement, on pourrait émettre l'hypothèse qu'à 15%, on a un effet de l'hydratation (qui accélère la prise) des additions moins marqué que la différence de E/C (qui ralentit la prise), d'où le retard des CVSS comparé à la pouzzolane (E/C de 0,31 versus 0,29), alors qu'à 30% de remplacement, on aurait ces deux effets (hydratation versus E/C) qui s'équilibrent, et donc une hydratation plus marquée des CVSS qui contrebalance le retard induit par le E/C plus élevé (0,38 versus 0,34).

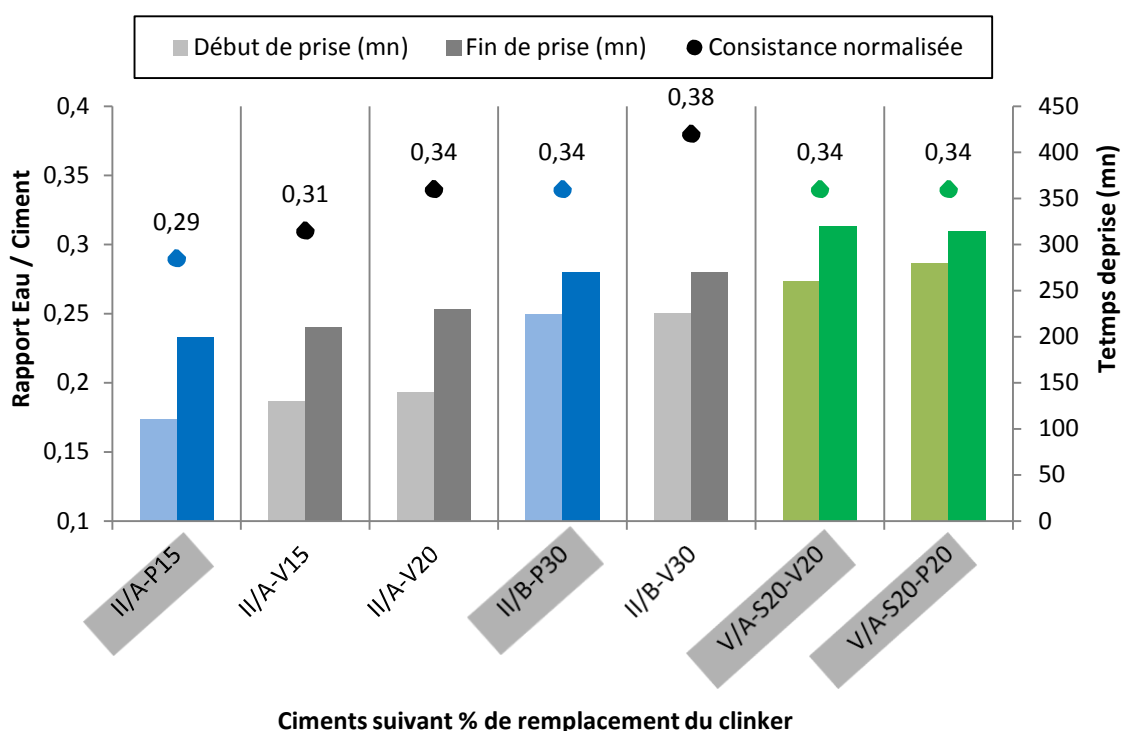


Figure C2- 21 : Consistance normalisée et début de prise de ciments B.S. suivant le % de remplacement de clinker

II.3.2. Calorimétrie isotherme

Dans cette partie sont présentés les résultats de calorimétrie isotherme obtenus sur les pâtes à base des ciments fabriqués par la méthode B.S. (cf. partie I.2.2 Le Broyage Séparé des différents matériaux (B.S.)). Ce choix a été fait car il nous permet d'observer les effets des additions indépendamment de leurs évolutions de finesse durant un cobroyage prolongé. L'intérêt est donc d'avoir une certaine connaissance des différents paramètres des ciments et de leurs constituants.

Pour pouvoir comparer les mélanges entre eux, le même rapport massique E/C égal à 0,4 a été adopté pour toutes les pâtes, ainsi que la même procédure de malaxage (cf. chapitre B1 partie III.3). Les résultats sont présentés de façon à observer, sur les cumuls de chaleurs dégagées, les effets de l'augmentation des CVSS, du type d'addition, des imbrûlés contenus dans les CVSS (CVSS versus pouzzolane versus CVSS*), et du remplacement de clinker par du laitier dans des systèmes ternaires. L'inconvénient est que l'analyse de ces résultats, compte tenu des rapports E/C fixés, ne pourra pas être couplée avec les essais de temps de prise pour lesquels le rapport E/C varie (essai soumis à une norme).

- **Effet de l'augmentation de CVSS**

Les cendres volantes siliceuses sont connues pour leur effet de réduction de la chaleur d'hydratation permettant entre autre d'éviter la fissuration par retrait thermique des ouvrages

massifs en béton [d'après Elfert (1973), Crow et al. (1981), Korac et al. (1983) cités par Berry et al. (1986)]. La Figure C2- 22 met en évidence l'effet des CVSS sur l'hydratation d'une pâte de ciment au cours des premières heures. On peut y observer principalement, suivant l'augmentation de remplacement du clinker par des CVSS :

- Une réduction de la chaleur cumulée à 5 jours d'environ 50 J/g de ciment en passant de 15% à 35% de CVSS.
- Une cinétique d'hydratation plus élevée durant les premiers jours pour les mélanges contenant le plus de clinker, qui est visible grâce à l'évolution des courbes de chaleur cumulée durant le 1^{er} jour notamment.

On note cependant une petite anomalie dans la tendance observée entre 20% et 30% de CVSS. En effet, la chaleur cumulée du ciment II/A-V30 est quasiment égale à celle du ciment II/A-V20. Cela pourrait s'expliquer par un mauvais ajustement de la mesure lors des premières minutes, une solution envisageable est donc de ne considérer le cumul de chaleur qu'après la première heure par exemple.

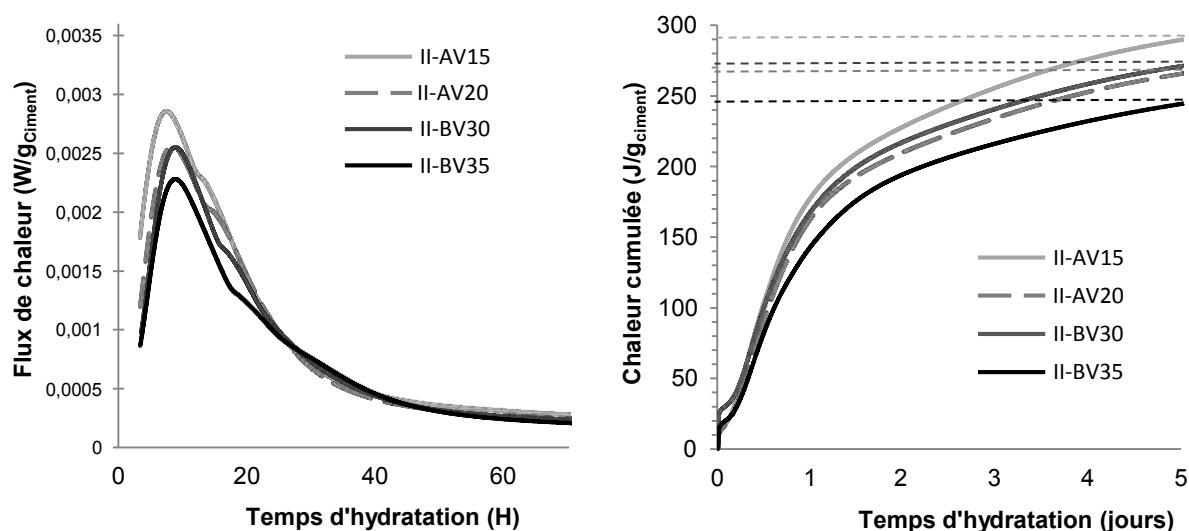


Figure C2- 22 : Effet de l'augmentation de CVSS sur le flux de chaleur et la chaleur cumulée par gramme de ciment durant les premiers jours d'hydratation

• **Effets à 15% et 30% de remplacement par des CVSS, pouzzolane et cendres traitées**

Sur la Figure C2- 23 on peut comparer la pouzzolane, les CVSS et les cendres traitées (CVSS*). On observe principalement :

- Des pics du flux de chaleur plus élevés pour les ciments avec cendres volantes vis-à-vis de la pouzzolane ainsi que des CVSS* vis-à-vis des CVSS.

On note aussi que la cendre sans imbrûlés (CVSS*) entraîne un démarrage de l'hydratation plus tôt que les CVSS et la pouzzolane. Cela vient confirmer les résultats précédents (Figure C2- 22), montrant ainsi **un retard de l'hydratation (et de ce fait, du temps de prise) avec l'augmentation de la quantité d'imbrûlés**. Ces

résultats sont aussi en accord avec les hypothèses sur une demande en eau plus élevée des imbrûlés, impliquant que la diminution des imbrûlés induirait des systèmes avec plus d'eau et donc une hydratation plus rapide de ces derniers.

- La chaleur cumulée au bout de 5 jours ne présente pas de différence significative à 15% de remplacement quel que soit l'addition.

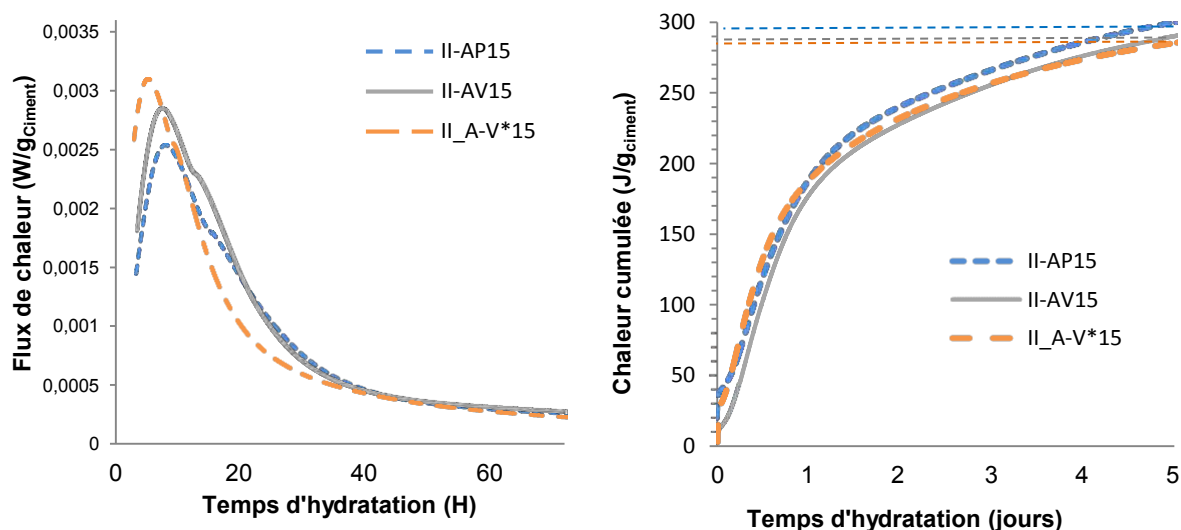


Figure C2- 23 : Comparatif entre pouzzolane, CVSS et CVSS* à 15% sur le flux de chaleur et la chaleur cumulée par gramme de ciment durant les premiers jours d'hydratation

En observant les évolutions de flux de chaleur suivant les quantités de pouzzolane, de CVSS et CVSS* sur la Figure C2- 24, on peut tout d'abord constater une hydratation plus rapide des cendres en comparaison avec la pouzzolane pour des mêmes taux de remplacement. On note aussi une diminution du flux de chaleur suivant l'augmentation du taux de remplacement, cependant cette diminution est beaucoup plus marquée pour les CVSS*. Il apparaît une inversion de tendance à 30% de remplacement où les CVSS* ne commencent pas leur hydratation avant la pouzzolane ou les CVSS, comme constaté pour les remplacements à 15%.

Ces résultats indiquent qu'il pourrait y avoir un décalage anormal de la courbe du flux de chaleur de AV*15, dû à un mauvais ajustement de la mesure lors des premières minutes. Cependant l'incidence ne serait pas importante sur les courbes de chaleur cumulée.

Pour finir, on constate des différences non négligeables de chaleur cumulée au bout de 5 jours entre 15% et 30% de remplacement par les différentes additions, avec des écarts de chaleur dégagée d'environ 20 J/g de liant aux CVSS, 50J/g de liant à la pouzzolane et d'environ 70 J/g de liant aux CVSS*. Il est nécessaire d'approfondir les analyses pour une meilleure compréhension des phénomènes associés à l'hydratation de ces pâtes, mais une hypothèse envisagée pour expliquer ces différences est l'effet sur la demande en eau des imbrûlés contenus dans les CVSS. L'augmentation de CVSS cause une augmentation d'imbrûlés contrairement à l'augmentation de CVSS* ou de pouzzolane, or les imbrûlés

réduisent la quantité d'eau disponible pour l'hydratation, donc cette réduction d'eau (diminution de E/C) accompagnée de la dilution du clinker pourrait amener à une réduction de l'écart du flux de chaleur (diminution de E/C qui augmente la chaleur d'hydratation versus dilution du clinker qui diminue la chaleur d'hydratation). De plus les chaleurs cumulées des CVSS* à 15% et 30% montrent que la diminution de la partie active des CVSS entrainerait bien une réduction plus significative de chaleur cumulée.

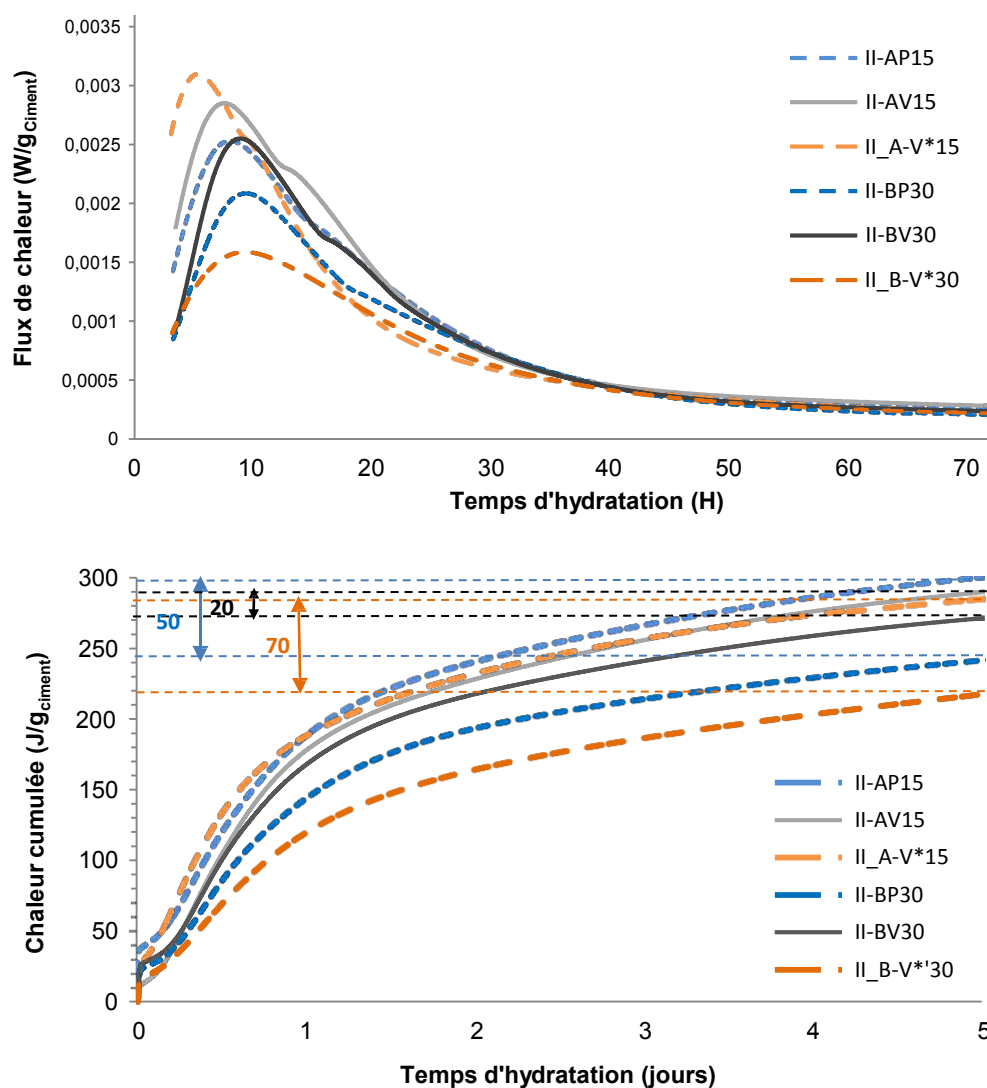


Figure C2- 24 : Comparatif entre pouzzolane, CVSS et CVSS* à 15% et 30% de remplacement sur le flux de chaleur et la chaleur dégagée par gramme de ciment durant les premiers jours d'hydratation

- **Effets du laitier dans des ciments ternaires en remplacement de 20% de clinker**

Les effets du laitier en remplacement de 20% de clinker sont observables sur la Figure C2-25. La figure de droite met en évidence un effet non négligeable (environ 35 J/g) du laitier sur

la chaleur cumulée et la cinétique d'hydratation dans les 24 premières heures, lié au remplacement de 20% de clinker.

La comparaison des interactions laitier/pouzzolane versus laitier/CVSS ne montre qu'une légère différence avec, comme on a pu l'observer précédemment, une hydratation des ciments avec CVSS plus exothermique (pic du flux de chaleur légèrement plus élevé induisant une chaleur cumulée légèrement plus élevée aussi) que ceux avec pouzzolane, ce qui pourrait expliquer le temps de prise légèrement plus élevé de la pâte avec CVSS.

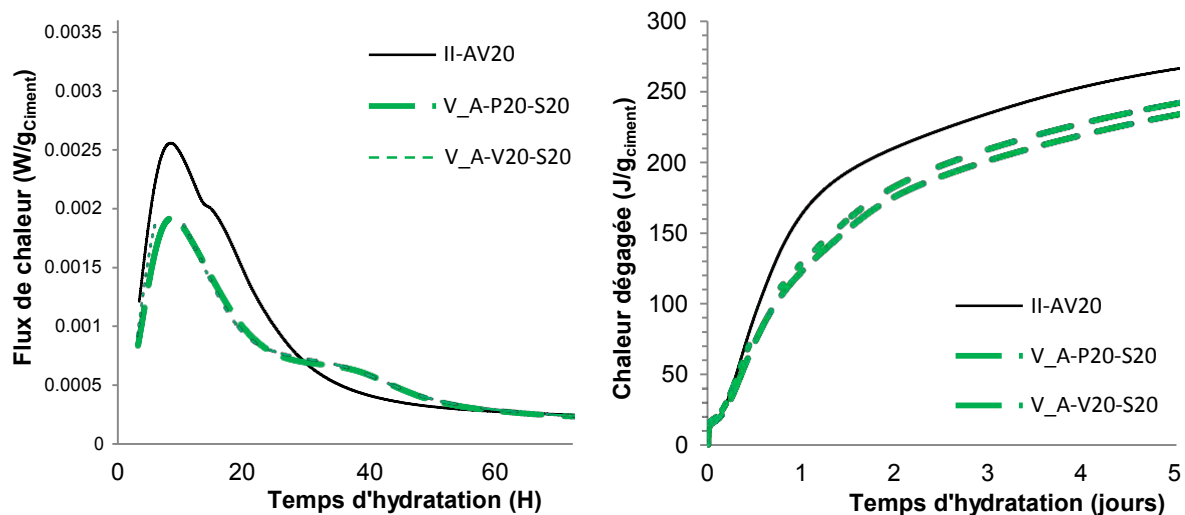


Figure C2- 25 : Effet du laitier dans des ciments ternaires sur la chaleur dégagée et le flux durant les premiers jours d'hydratation

Les résultats de calorimétrie isotherme nous ont donc permis de vérifier qu'en ayant un rapport E/C équivalent, les CVSS ont globalement une chaleur d'hydratation plus élevée que celle de la pouzzolane. Cette dernière est liée à la quantité d'imbrûlés et probablement à leur consommation d'eau plus élevée car cette fraction de la cendre n'est pas réactive.

Cette vérification a pu se faire notamment grâce aux résultats obtenus sur les CVSS* qui ont présenté les chaleurs totales dégagées les plus faibles à 30% de remplacement alors qu'un taux de remplacement à 15% n'a pas permis de différencier les cendres et la pouzzolane.

II.4. Résultats sur mortiers à l'état durci

La résistance à la compression a été mesurée à différents échéances selon la norme EN 196-1. La surface spécifique Blaine des ciments est un paramètre important dans l'analyse de nos résultats, c'est pourquoi ils seront présentés pour les différents types de broyage à l'aide d'histogrammes avec l'axe principal des ordonnées à gauche (en noir) et seront complétés par les valeurs des surfaces spécifiques Blaine représentées par des triangles rouges avec l'axe secondaire des ordonnées à droite.

II.4.1. Effets du broyage commun (B.C.) sur les résistances en compression

Le broyage commun des matériaux dans la fabrication de ces ciments aura pour conséquence probable d'avoir du clinker, dont la broyabilité est faible comparé à la pouzzolane, aux CVSS ou au gypse (cf. Figure C2- 2), qui sera moins finement broyé dans les

ciments en contenant le plus. Or la finesse du clinker a une influence considérable sur sa réactivité.

On peut observer, dans la Figure C2- 26, l'effet de l'augmentation du remplacement de clinker dans nos ciments ainsi que l'effet du type d'addition sur les Rc à 28 jours. On note que :

- L'augmentation de la quantité de CVSS entraine globalement une diminution de Rc, sauf pour le AV15 dont la valeur semble anormale car équivalente au II B-V30. Cela pourrait être dû au fait que ce mélange contienne plus de clinker, et que ce dernier, au vu de la méthode de broyage utilisée, soit sous-broyé dans les systèmes qui en contiennent le plus.
- On remarque aussi une chute plus importante de Rc lorsqu'on passe de 30 à 35% de CVSS
- Pour un remplacement de 15%, l'effet du remplacement n'est pas vraiment remarquable et ne permet pas de discriminer les CVSS et la pouzzolane. Cependant, la valeur du II A-V15 est particulièrement faible, en comparaison avec les résultats du chapitre sur la caractérisation des CVSS.
- A partir de 25% de remplacement, les CVSS présentent des Rc supérieures d'environ 6 MPa en comparaison avec la pouzzolane
- Les combinaisons pouzzolane/CVSS permettent d'obtenir des Rc proches de celles obtenues avec CVSS pour des taux de remplacement de 20%, 25% et 35%.
- Il y a un bon maintien des résistances en compression malgré la substitution car les SSB augmentent aussi avec la substitution.

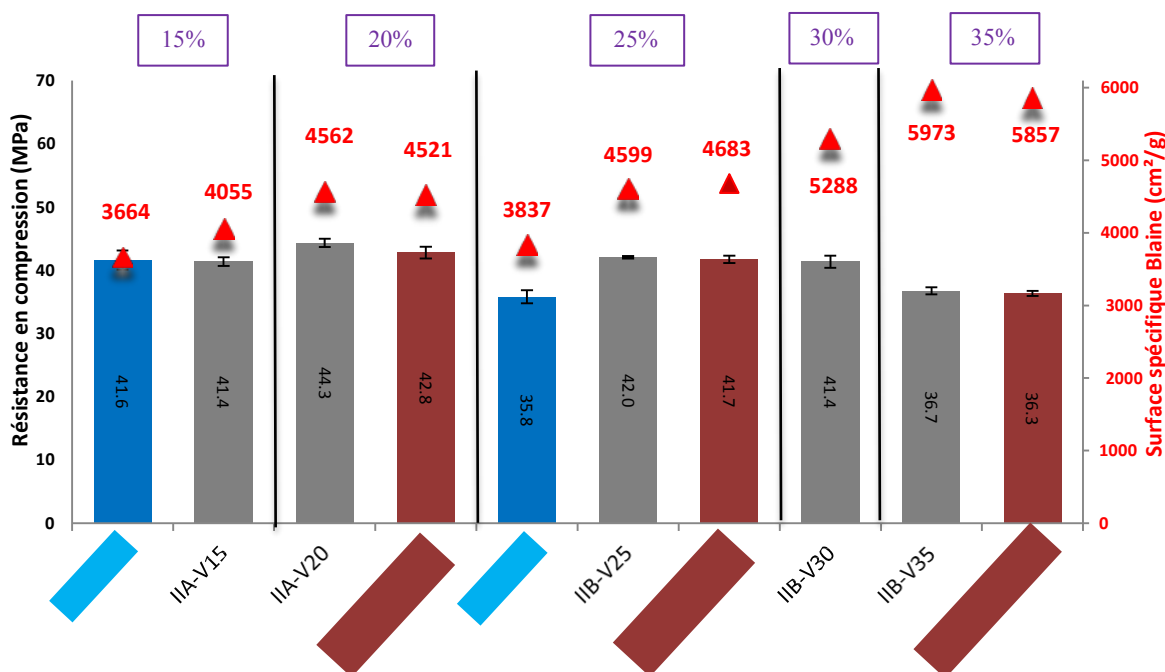


Figure C2- 26 : Résistances en compression à 28 jours sur ciments fabriqués par broyage commun et surfaces spécifiques associées

La Figure C2- 27 vient en complément de la Figure C2- 26, afin de mettre en évidence l'effet du temps sur les résistances en compression. Elle permet aussi de voir l'évolution de résistance plus ou moins grande des différents mortiers entre les échéances à 2, 7 et 28 jours.

Tout d'abord on peut noter que les tendances sont pratiquement les mêmes aux différentes échéances, c'est-à-dire que les mortiers ayant de meilleures résistances à 2 jours conservent de meilleures résistances à 7 et 28 jours.

On remarque cependant deux cas particuliers à ces évolutions de résistances :

- Celle du mortier IIBM-P5-V20 présentant une évolution plus rapide entre 2 et 7 jours, ce qui lui donne des résistances en compression qui rattrapent celles du mortier IIB-V25 à partir de 7 jours.
- Celle du ciment IIA-V20, qui, de la même manière, avec une évolution de la résistance plus rapide entre 2 et 7 jours, présente des résistances à 7 et 28 jours plus élevées que le ciment IIA-V15.
- On peut noter un bon maintien des Rc malgré la substitution car les SSB augmentent aussi.

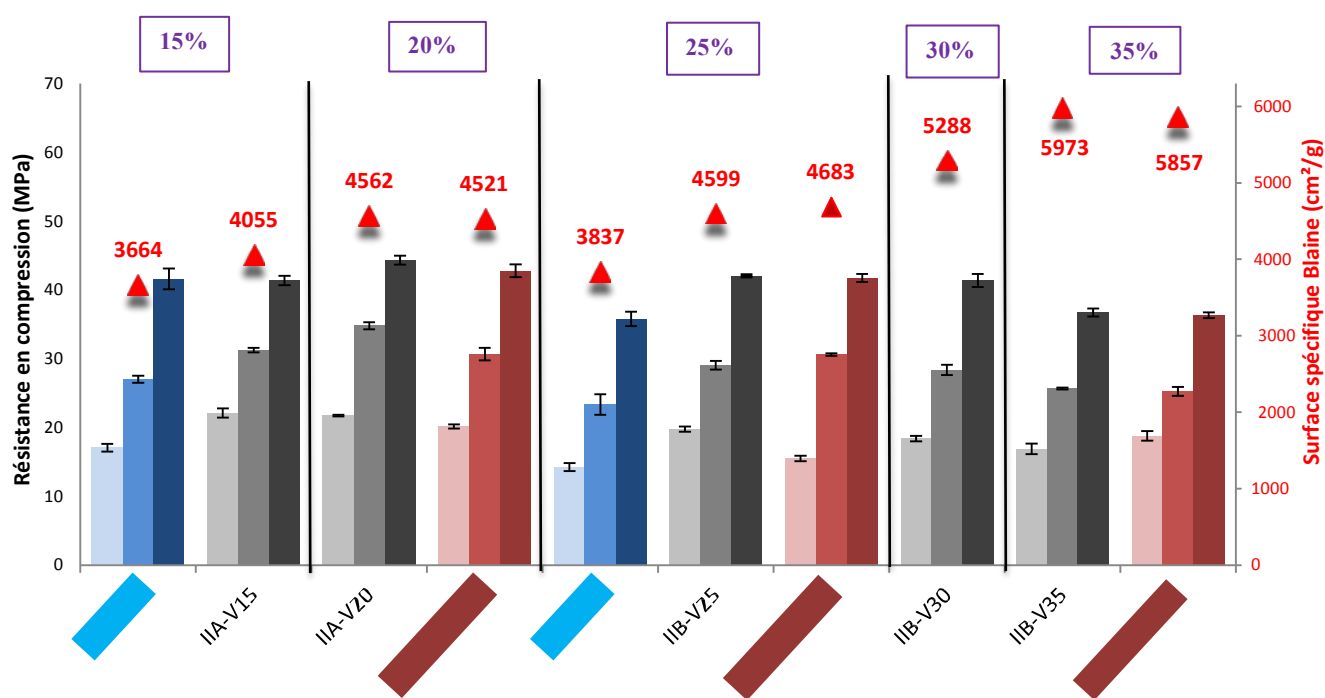


Figure C2- 27 : Résistances en compression à 2,7, et 28 jours (histogrammes de gauche à droite) sur ciments fabriqués par broyage commun et surfaces spécifiques associées

II.4.2. Effets du broyage séparé (B.S.) sur les résistances en compression

Le graphique de la Figure C2- 28 présente les R_c à 28 jours ainsi que les surfaces spécifiques Blaine des ciments fabriqués par broyages séparés. Les différents matériaux ayant des surfaces spécifiques connues, on pourra dans cette partie voir l'effet des additions indépendamment d'une évolution de finesse non contrôlée due à un cobroyage. Dans tous les ciments, le clinker aura donc une finesse Blaine d'environ $3600 \text{ cm}^2/\text{g}$ et la pouzzolane aura à peu près la même finesse Blaine que les CVSS (de l'ordre de $5700 \text{ cm}^2/\text{g}$) afin de pouvoir comparer les effets de ces additions. A partir des résultats obtenus, on peut tirer les observations suivantes :

- Les ciments avec CVSS (histogrammes gris) ont des finesses Blaine plus élevées et des meilleures R_c que les ciments avec pouzzolane (histogrammes bleus) pour un même taux de remplacement. Cette observation est valable même pour les ciments ternaires avec laitier (histogrammes verts). Bien que les composants de ces ciments aient la même surface spécifique au départ, cette différence de finesse Blaine des ciments est probablement due à l'étape d'homogénéisation des ciments. En effet, comme les CVSS ont une broyabilité plus élevée que la pouzzolane (cf. Figure C2- 2), l'homogénéisation des mélanges en cobroyage des différents constituants pourrait avoir induit cette augmentation de finesse.
- Pour un même taux de remplacement du clinker, l'association dans des ciments ternaires pouzzolane/CVSS semble donner de meilleures finesses et de meilleures résistances en compression que les mélanges binaires avec juste de la pouzzolane ou des CVSS. On peut le remarquer avec le remplacement de 20, 25 et 35% de clinker (histogrammes marrons) comparés aux ciments avec CVSS (histogrammes gris). De la même façon, à 40% de remplacement du clinker, en comparant les ciments ternaires (VA) avec laitier/pouzzolane, laitier/CVSS (histogrammes verts), les résistances en compression sont inférieures à celle du ciment quaternaire (S20_P10_V10) avec laitier/pouzzolane/CVSS (histogrammes violets).
- En observant les résistances de ciments avec une quantité de CVSS fixée à 20%, on remarque que le remplacement de 20% clinker par du laitier (CEM II/A-S20-V20) ou de 5% de clinker par de la pouzzolane (CEM II/P5-V20) permet de conserver un même ordre de grandeur que le CEM II/A-V20. Ainsi, l'utilisation du laitier paraît être une bonne solution pour faire baisser la quantité de clinker tout en conservant de bonnes résistances mécaniques.
- ❖ L'effet des imbrûlés sur les résistances en compression à 28 jours (histogrammes en orange) va dans un sens opposé lorsqu'on passe de 15 à 30%. On observe une meilleure R_c du ciment II/AV15 vis-à-vis du II/AV*15 d'environ 2 MPa, alors que le ciment II/BV30 présente un R_c inférieure à celle du II/BV*30. Ce phénomène pourrait être dû à un effet de la demande en eau plus élevée induite par les imbrûlés, ce qui réduirait la porosité à court terme des mortiers et justifierait donc cette résistance plus élevée du II/AV15.

Cependant, avec l'augmentation de la quantité d'imbrûlés en passant de 15 à 30% de CVSS, on a aussi un effet de dilution de la cendre active qui devient plus important, d'où la Rc plus élevée du ciment II/BV*30.

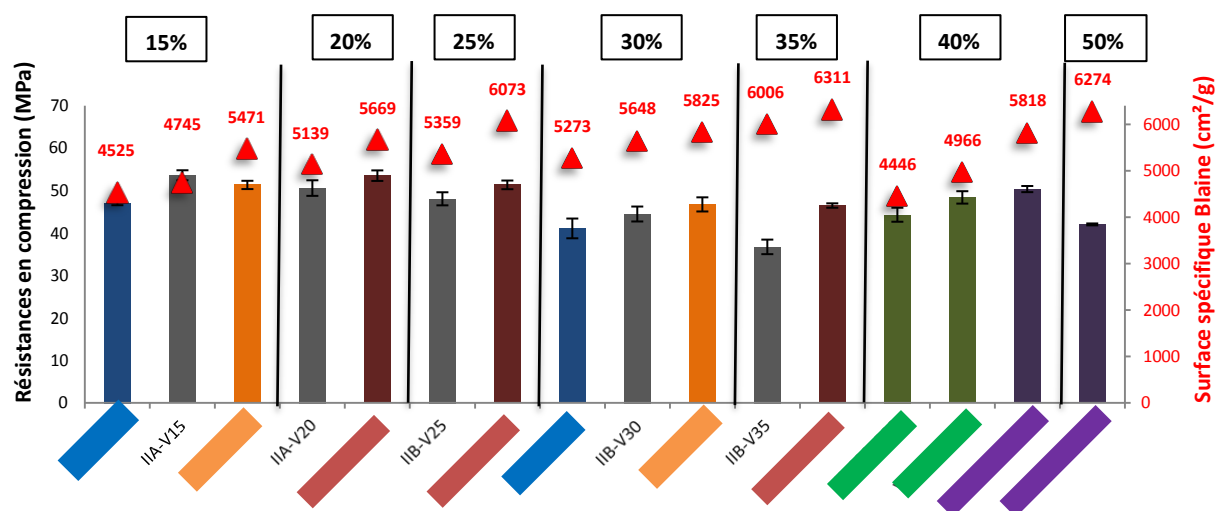


Figure C2- 28 : Résistances en compression à 28 jours sur ciments par broyages séparés suivant le taux de remplacement de clinker

La Figure C2- 29 reprend les valeurs de Rc à 7, 28 et 90 jours des ciments fabriqués par la méthode B.S. dans l'ordre de quantité de remplacement de clinker. Par rapport aux résistances à 28 jours, les tendances sont quasiment les mêmes. On n'observe pas de renversement de situation dans la hiérarchie, excepté 2 cas : les ciments avec 15% de cendres traitées (IIA-V*15), dont l'évolution entre 28 et 90 jours fait surpasser le ciment II/A-V15, ainsi que le ciment IIAM-P5-V15 qui inverse la tendance dès 7 jours pour dépasser à 28 jours les résistances du ciment II/A-V20.

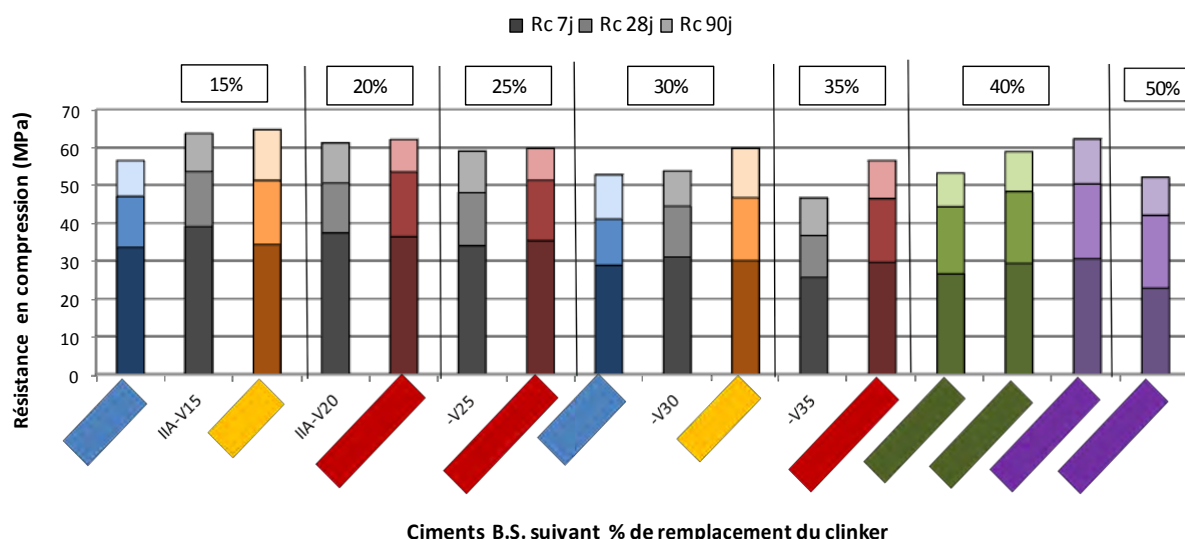


Figure C2- 29 : évolution des Rc entre 7, 28 et 90 jours sur ciments par broyages séparés suivant le taux de remplacement de clinker

La Figure C2- 30 nous permet d'observer l'évolution absolue ainsi que l'évolution relative des résistances en compression, d'une part entre 7 et 28 jours et d'autre part entre 28 et 90 jours, calculée selon la formule $[(R_c y - R_c x) / R_c x]$ avec $R_c x$ et $R_c y$ les résistances en compression à x et y jours.

Il était intéressant ici de représenter les écarts de résistances d'une part entre 7 et 28 jours, et d'autre part, entre 28 et 90 jours, afin de voir l'impact de la réaction pouzzolanique des additions. En effet, la réaction entre les additions pouzzolaniques et la portlandite entraîne une production plus élevée de C-S-H, qui densifie le réseau et provoque une croissance des résistances mécaniques.

En observant les gains de R_c en valeur absolue, on peut noter :

- **Entre 7 et 28 jours,**

- Les ciments binaires contenant de la pouzzolane ou des CVSS ont les gains en R_c les plus faibles, notamment avec un remplacement de clinker de 30% pour la pouzzolane et 35% pour les CVSS qui restent les plus faibles de cette série.
- Malgré le fait que la pouzzolane ou les CVSS seules aient des gains de R_c faible, leur association dans des ciments ternaires pouzzolane/laitier améliore leur réactivité.
- Les ciments contenant du laitier, qu'ils soient ternaires ou quaternaires, présentent la meilleure activité, notamment celui avec laitier/pouzzolane/CVSS.
- ❖ Le traitement de la cendre joue également un rôle positif dans la réactivité des cendres puisque pour un même pourcentage de remplacement, on observe des gains de résistance plus importants pour les mélanges avec CVSS*. L'amélioration de R_c entre 7 et 28 jours est d'ailleurs la même pour les ciments avec 15 et 30% de remplacement de clinker, les imbrûlés ont donc un rôle nuisible vis-à-vis de l'évolution de résistance en compression entre 7 et 28 jours.

• **Entre 28 et 90 jours,**

- Les tendances sont moins nettes que celles observées entre 7 et 28 jours, cependant le laitier semble ne plus avoir d'effet marqué sur l'évolution des R_c . Ceci est peut-être dû au fait qu'il va être mis en concurrence avec la cendre dans la consommation de portlandite.
- Les ciments avec CVSS apparaissent comme ceux qui montrent les meilleures progressions, jusqu'à un certain pourcentage d'incorporation, autant dans les ciments binaires que dans les ternaires. Pour les ciments quaternaires, le passage à 20% de CVSS a fait baisser l'évolution des R_c , probablement du fait qu'on atteint 50% de remplacement du clinker (qui est le principe actif).
- L'augmentation de la quantité de pouzzolane améliore le gain de résistance sur les ciments binaires (en bleu) mais aussi sur les ciments ternaires (en rouge).
- ❖ En ce qui concerne le rôle des imbrûlés dans l'évolution des résistances entre 28 et 90 jours, on observe le même effet positif du traitement des CVSS.

De plus, Les ciments avec cendres traitées (en orange) présentent les meilleures évolutions de Rc sans que l'augmentation de leur incorporation ne dégrade celle-ci. L'effet pouzzolanique des cendres sans imbrûlés est donc meilleur, ce qui nous permet d'émettre l'hypothèse que les imbrûlés altèrent la pouzzolanité des CVSS.

Cependant le mécanisme n'étant pas encore déterminé, il nous faudrait étudier s'il s'agit d'un effet de dilution en testant plusieurs pourcentages d'incorporation par exemple.

Les évolutions de Rc en valeur relatives nous permettent surtout de constater des démarrages ainsi que des cinétiques de durcissement plus ou moins lents des différents mélanges sur les périodes de 7 à 28 jours et de 28 à 90 jours. On y observe globalement les mêmes tendances, cependant on peut remarquer que les cinétiques sont légèrement plus faibles en comparant CVSS et pouzzolane, de plus la cinétique entre 7 et 28 jours du S20_P10_V20 est beaucoup plus marquée que pour les autres ciments avec des additions pouzzolaniques.

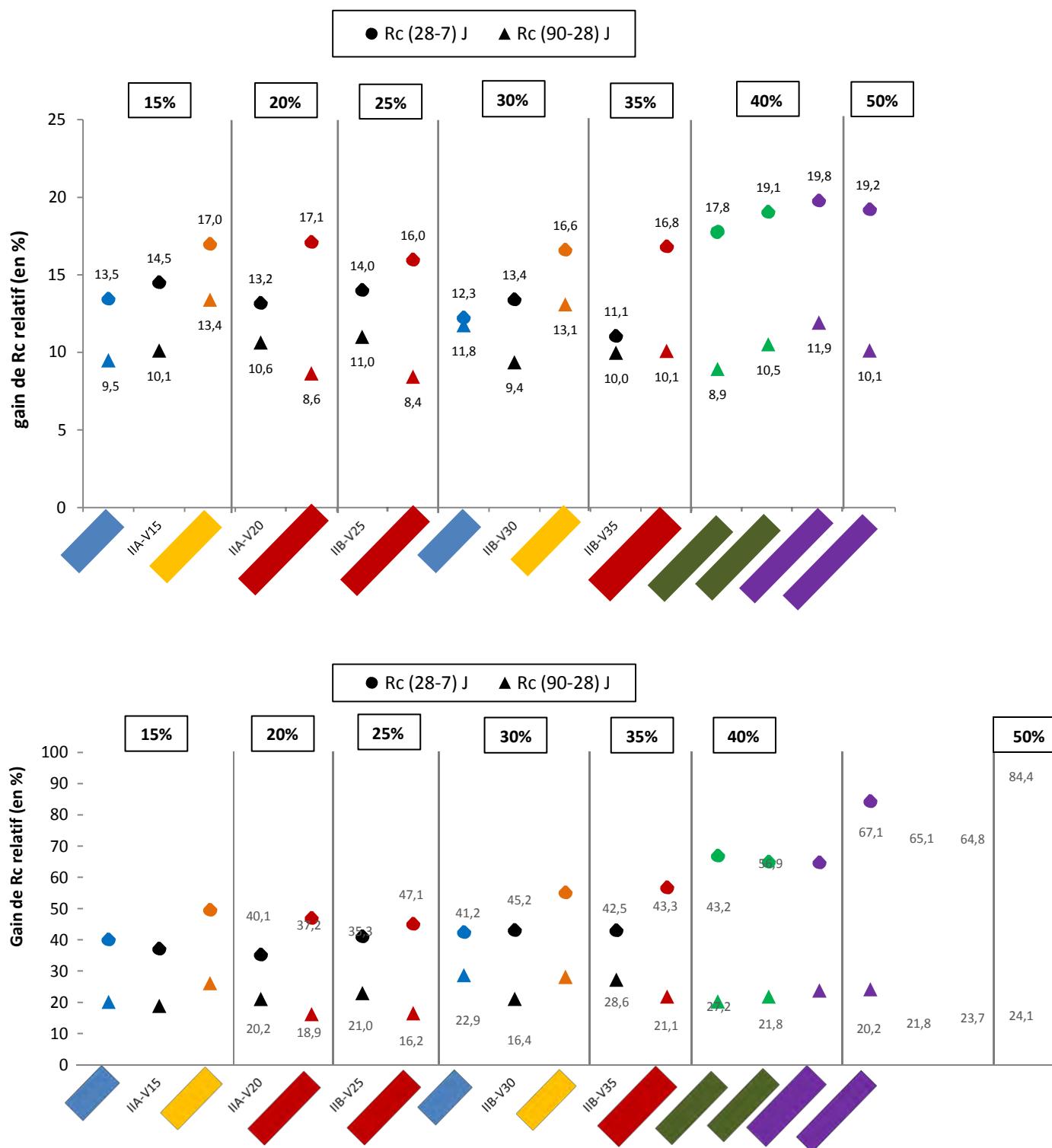


Figure C2- 30 : Evolutions absolues (en MPa) et relatives (en %) des Rc entre 7 et 28 ainsi qu'entre 28 et 90 jours sur ciments par broyages séparés

❖ Effets du gypse variable (G.V.) sur les résistances en compression

La Figure C2- 31 nous permet d'observer les résistances en compression à 28 jours ainsi que les surfaces spécifiques Blaine des ciments fabriqués avec un taux de gypse variable, avec en comparaison les valeurs obtenues sur les ciments en broyage séparé (B.S.) dont le taux de gypse est fixé.

On remarque qu'avec la variation de la quantité de gypse, on a sensiblement les mêmes surfaces spécifiques. Cependant, des petites différences peuvent être dues au fait que le gypse a une surface spécifique très élevée, ce qui induit une probable influence sur la surface spécifique globale du ciment lorsque la quantité de gypse augmente (pour rappel on a un peu moins de gypse dans les ciments G.V.).

Pour les ciments avec 15% de pouzzolane, on remarque une augmentation de surface spécifique qui pourrait être la cause de l'augmentation de la Rc.

Les ciments avec 15, 20 et 25% de CVSS ne montrent pas de réelles différences de Rc suivant le type de gypsage. On note cependant une baisse de Rc (d'environ 5.5 MPa) à 30% de CVSS puis une augmentation (d'environ 3 MPa) à 35%, qui ne peuvent être corrélées à la différence de surface spécifique dans les deux cas de figure.

Les résultats obtenus ont donc tendance à montrer que l'effet de germination hétérogène (induit par les fines particules de gypse en excès) recherché n'est pas vraiment effectif. Ces résultats montrent aussi qu'il y a la possibilité de ne pas maintenir constante la quantité de gypse, ce qui est un avantage économique non négligeable.

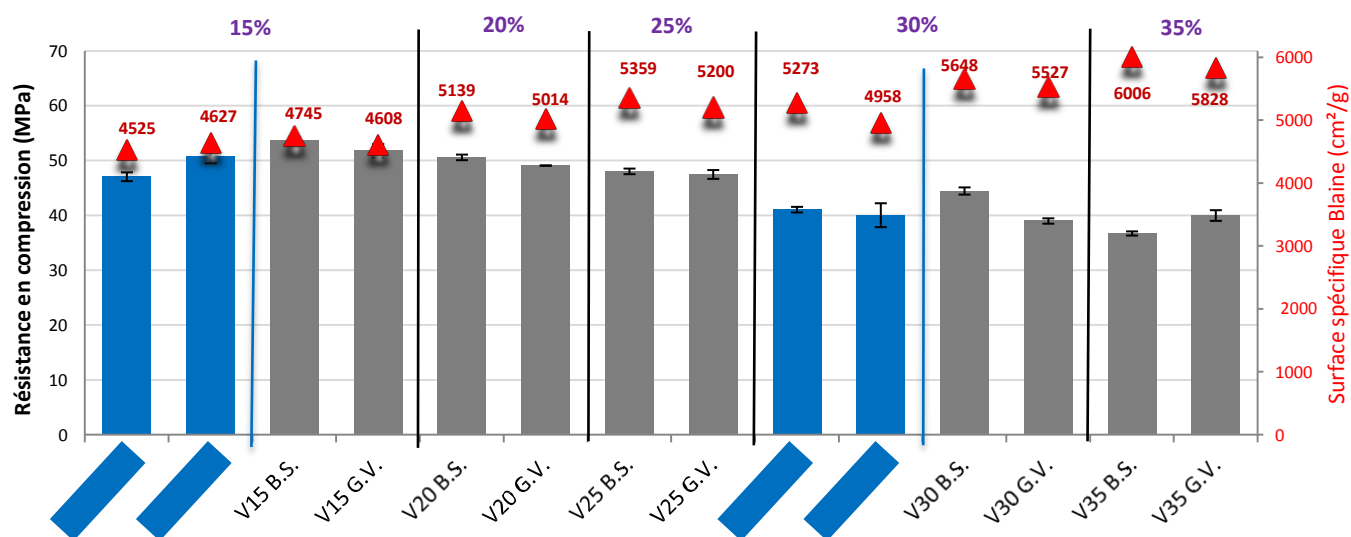


Figure C2- 31 : Résistances en compression à 28j (comparatif entre % gypse constant et % gypse variable en fonction du clinker)

II.4.3. Effets de la finesse constante (F.C.) sur les résistances en compression

La Figure C2- 32 donne les résistances en compression à 28 jours des ciments fabriqués par la méthode F.C. Les valeurs expérimentales de surface spécifique Blaine sont également précisées à titre indicatif seulement puisque l'objectif de cette méthode de broyage était d'obtenir des finesses voisines pour tous les mélanges.

La fixation du paramètre finesse Blaine aux alentours de 5700 cm²/g a donné les mêmes tendances que celles observées sur les ciments par broyages séparés. On observe toujours une diminution des résistances suivant la diminution du taux de clinker dans le ciment, ainsi que des résistances équivalentes ou plus élevées pour les ciments avec CVSS vis-à-vis des ciments avec pouzzolane sur des pourcentages égaux.

On peut aussi noter la chute de Rc plus importante entre 30 et 35% de remplacement du clinker par des CVSS. Cette chute pourrait néanmoins être attribuée au fait que seul le CEM II/B-V35 n'a pas subi de cobroyage après son homogénéisation, car étant le ciment de référence en terme de finesse Blaine. La conséquence serait donc, étant donné la broyabilité des CVSS (cf. Figure C2- 2) mais surtout une durée de cobroyage plutôt faible, que les CVSS soient moins fines dans le ciment IIB-V35 que dans les autres ciments.

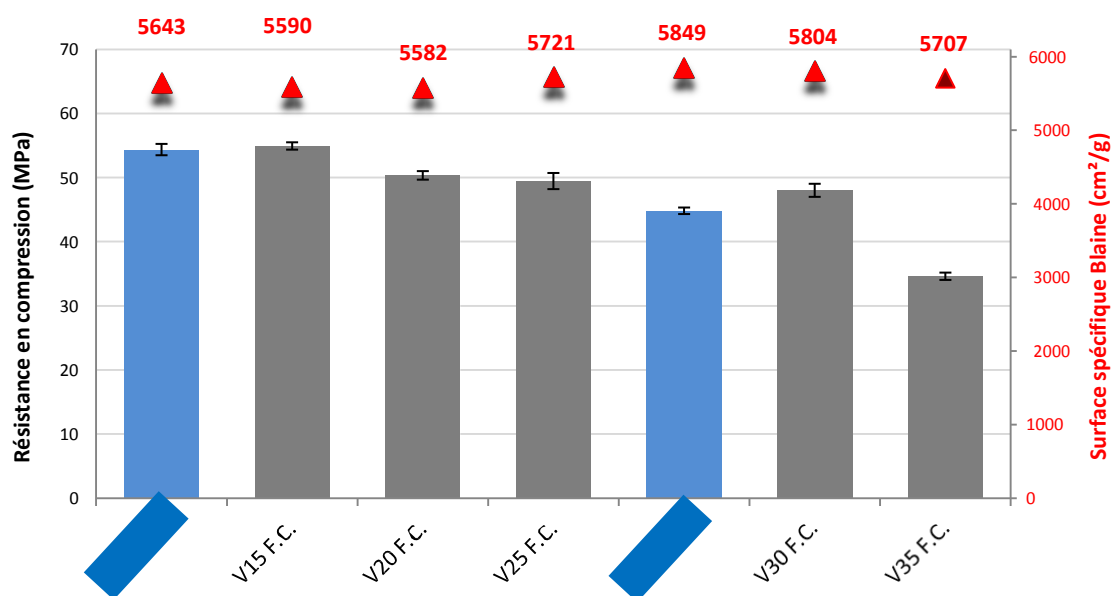


Figure C2- 32 : Résistances en compression à 28 jours sur ciments à finesse constante

II.5. Essais de colorimétrie

Les CVSS présentent un aspect très sombre dû aux particules de charbon imbrûlées. La coloration induite par les CVSS pourrait poser un problème à certains fabricants de béton, notamment car il pourrait ne pas être accepté socialement. D'un autre point de vue il pourrait aussi constituer un atout esthétique pour certains utilisateurs ou d'une image de béton plus résistant, c'est dans ce sens qu'une description quantifiée (donc objective) de la couleur nous a semblé intéressante à présenter sur les ciments fabriqués (Tableau C2- 5) et sur les mortiers à base de ciments binaires avec pouzzolane ou CVSS (Tableau C2- 6). On remarque bien que l'augmentation de CVSS de 15 à 35 % amène une différence de couleur non négligeable, liée essentiellement à la présence d'imbrûlés. Cela est mis en évidence par l'analyse de la couleur des ciments avec CVSS* (sans imbrûlés), qui montre un faible écart avec l'augmentation de la teneur en cendres (AV*15 et BV*30).

Tableau C2- 5 : Effet de la quantité de CVSS sur la couleur des ciments fabriqués en laboratoire, déterminée par des essais de colorimétrie au spectrophotomètre

Ciments	A-P15	B-P30	A-V15	A-V*15	A-V20	B-V25	B-V30	B-V*30	B-V35
Visuel									
L	61,28	61,63	57,45	63,77	55,89	53,81	53,19	62,45	51,59
a	0,17	0,56	-0,31	0,63	-0,31	-0,20	-0,17	0,13	-0,63
b	6,52	6,64	3,31	7,43	2,57	2,36	1,93	6,39	1,54
R	149,34	150,71	137,73	156,71	133,48	128,30	126,63	152,29	122,00
G	146,21	146,87	136,78	152,38	132,85	127,59	126,06	149,25	122,35
B	135,72	136,40	131,33	140,56	128,62	123,78	122,96	138,90	119,63

Tableau C2- 6 : Effet de la quantité de CVSS sur la couleur des mortiers déterminée par des essais de colorimétrie au spectrophotomètre

Mortiers	A-P15	B-P30	A-V15	A-V20	B-V25	B-V30	B-V35
Visuel							
L	57,51	51,12	49,21	44,48	43,24	42,92	44,12
a	-0,33	-0,21	-0,97	-0,99	-0,94	-0,86	-0,84
b	2,62	1,33	-1,93	-2,35	-2,57	-2,34	-2,34
R	137,59	121,22	114,44	102,93	99,99	99,42	102,26
G	136,97	120,98	116,85	105,51	102,56	101,76	104,59
B	132,60	118,82	119,29	108,49	105,88	104,76	107,62

III. Bilan et exploitation des résultats obtenus sur mortiers

Dans ce paragraphe il s'agit de comparer les formulations qui ont été coulées pour chaque type de broyage, à savoir, uniquement les ciments binaires avec pouzzolane ou CVSS (CEM II/A et CEM II/B) puis d'analyser les effets liés au mode de fabrication des ciments. Cela permettra entre autre d'avoir une vision globale des différentes relations de causes à effets observés dans les parties précédentes.

III.1. Bilan sur la maniabilité des mortiers en fonction du type de broyage

La Figure C2- 33 présente les maniabilités, et les surfaces spécifiques des ciments cités précédemment. Elle nous permet de faire les constatations suivantes :

❖ Effet du type de broyage

Le broyage commun induit un temps d'écoulement plus élevé car les finesses Blaine y sont moins élevées. On note aussi que les valeurs de temps d'écoulement sont plus rapprochées avec ce type de broyage pour tous les mélanges contenant des CVSS, notamment à cause du fait que le clinker est sous broyé dans ces ciments.

Les ciments par broyage séparé (méthode B.S.) ont quasiment les mêmes valeurs de maniabilité LCL que les ciments avec quantité de gypse variable, ce qui reste logique au vu des protocoles de broyage identiques et des faibles différences de quantités de gypse. Cependant, les surfaces spécifiques sont légèrement plus faibles pour les mélanges avec gypse variable (excepté le ciment II/AP15) mais cela semble assez négligeable pour ne pas affecter la maniabilité LCL.

Les ciments fabriqués par la méthode F.C. présentent les meilleures maniabilités LCL car leurs surfaces spécifiques sont plus élevées que celles des ciments fabriqués par broyages séparés ou cobroyage. Le cobroyage permet de fixer les SSB (à la suite du broyage séparé) mais provoque probablement une finesse plus élevée des particules de cendres, de pouzzolane et / ou de clinker.

❖ Effet de la nature et de la quantité des additions

L'augmentation de la quantité de CVSS ou de pouzzolane dans les ciments binaires augmente le temps d'écoulement au maniabilimètre LCL. Ceci est vérifié pour tous les types de broyages et confirme donc que la dilution du clinker par ces additions a un rôle négatif sur la maniabilité au LCL.

Les CVSS détériorent la maniabilité vis-à-vis de la pouzzolane car pour des mêmes pourcentages d'additions incorporés, les temps d'écoulement des mortiers avec pouzzolane est toujours inférieur à celui des mortiers avec CVSS.

Au vu des temps d'écoulement obtenus, on note aussi qu'à partir de 30% de remplacement de clinker par des CVSS on pourrait considérer atteindre un seuil au-delà duquel l'utilisation de plastifiant est inévitable.

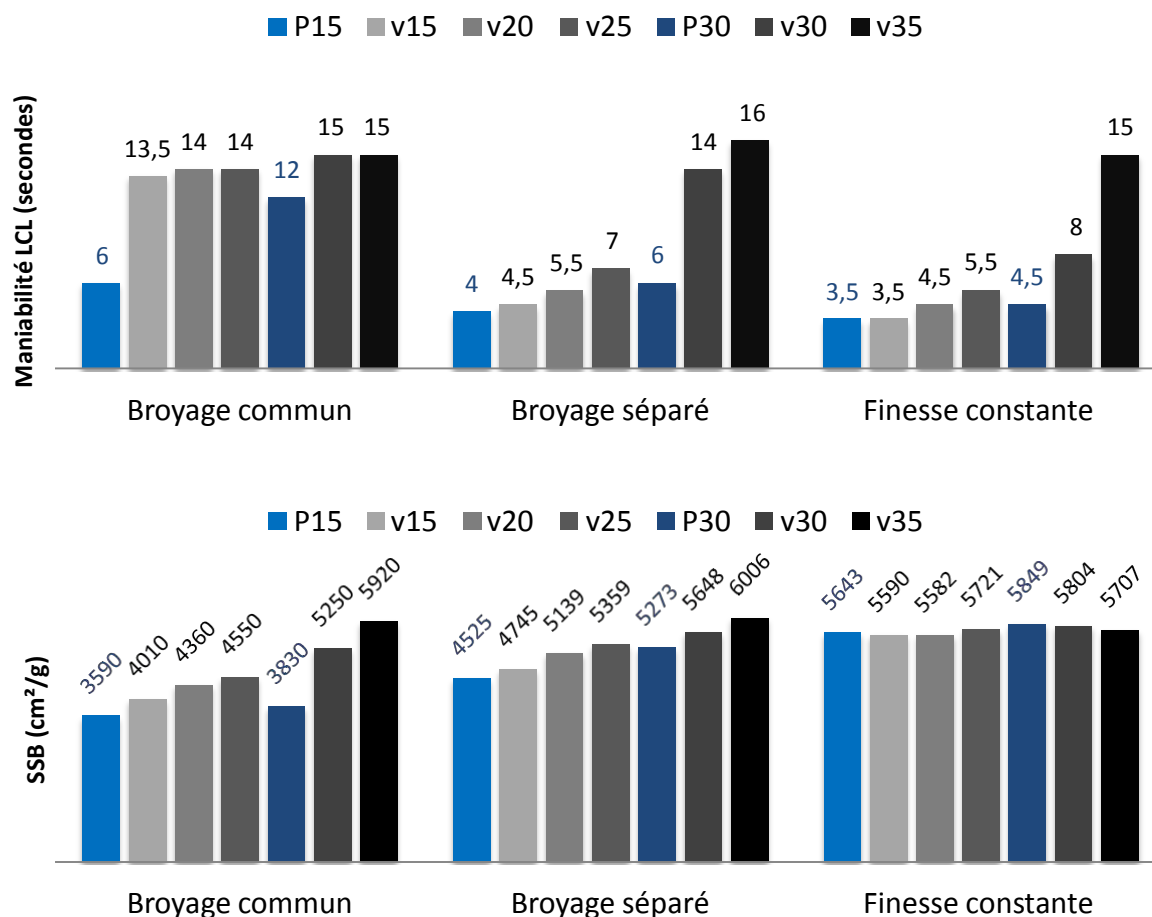


Figure C2- 33 : Maniabilités LCL et surfaces spécifiques Blaines par type de broyage

On observe grâce à la Figure C2- 34 que la maniabilité est en forte corrélation avec la surface spécifique mais qu'elle dépend aussi surtout du type de broyage, du type d'addition et de la quantité des matériaux en remplacement du clinker.

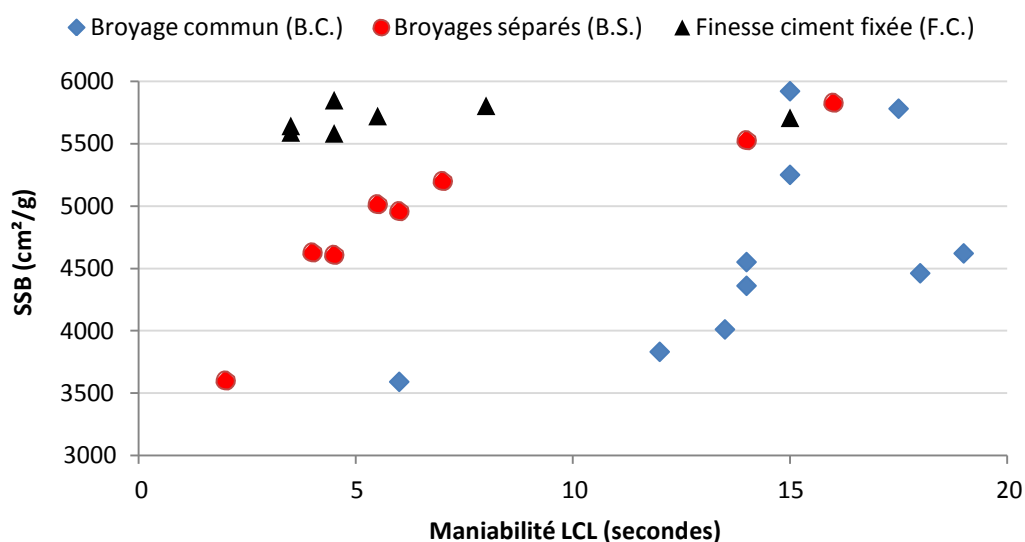


Figure C2- 34 : Lien entre surface spécifique Blaine et maniabilité LCL suivant la méthode de broyage

III.2. Bilan des résistances en compression sur les CEM II/A et CEM II/B

La Figure C2- 35 reprend les résistances en compression à 28 jours des ciments qui ont été fabriqués pour chaque type de broyage. Elle nous permet de visualiser les résistances en compression obtenues vis-à-vis de l'effet de la finesse Blaine de nos ciments, mais aussi de dissocier les effets de cette finesse avec ceux des différents matériaux qui composent ces ciments.

Observations principales :

- Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de CVSS ou de pouzzolane induit systématiquement une réduction des résistances en compression et qu'on a une augmentation de la finesse Blaine liée à l'augmentation ainsi que la finesse des additions.
- Pour tous les types de broyage, on a, à quantité égale, de meilleures résistances en compression avec les CVSS qu'avec la pouzzolane. Le remplacement de pouzzolane par des CVSS permettrait même de réduire davantage la quantité de clinker utilisée, tout en conservant des résistances équivalentes dans le cas de fabrication par cobroyage.
- Lorsque le paramètre finesse Blaine du ciment est fixé (ciments F.C.), on a une augmentation des résistances liées à un broyage plus fin du clinker et des autres éléments. On note cependant les mêmes tendances qu'avec le broyage séparé (ciments B.S.), ce qui montre que la finesse Blaine des composants du ciment (notamment le clinker) reste, au-delà de la finesse globale du ciment, le facteur déterminant des caractéristiques mécaniques des ciments fabriqués.

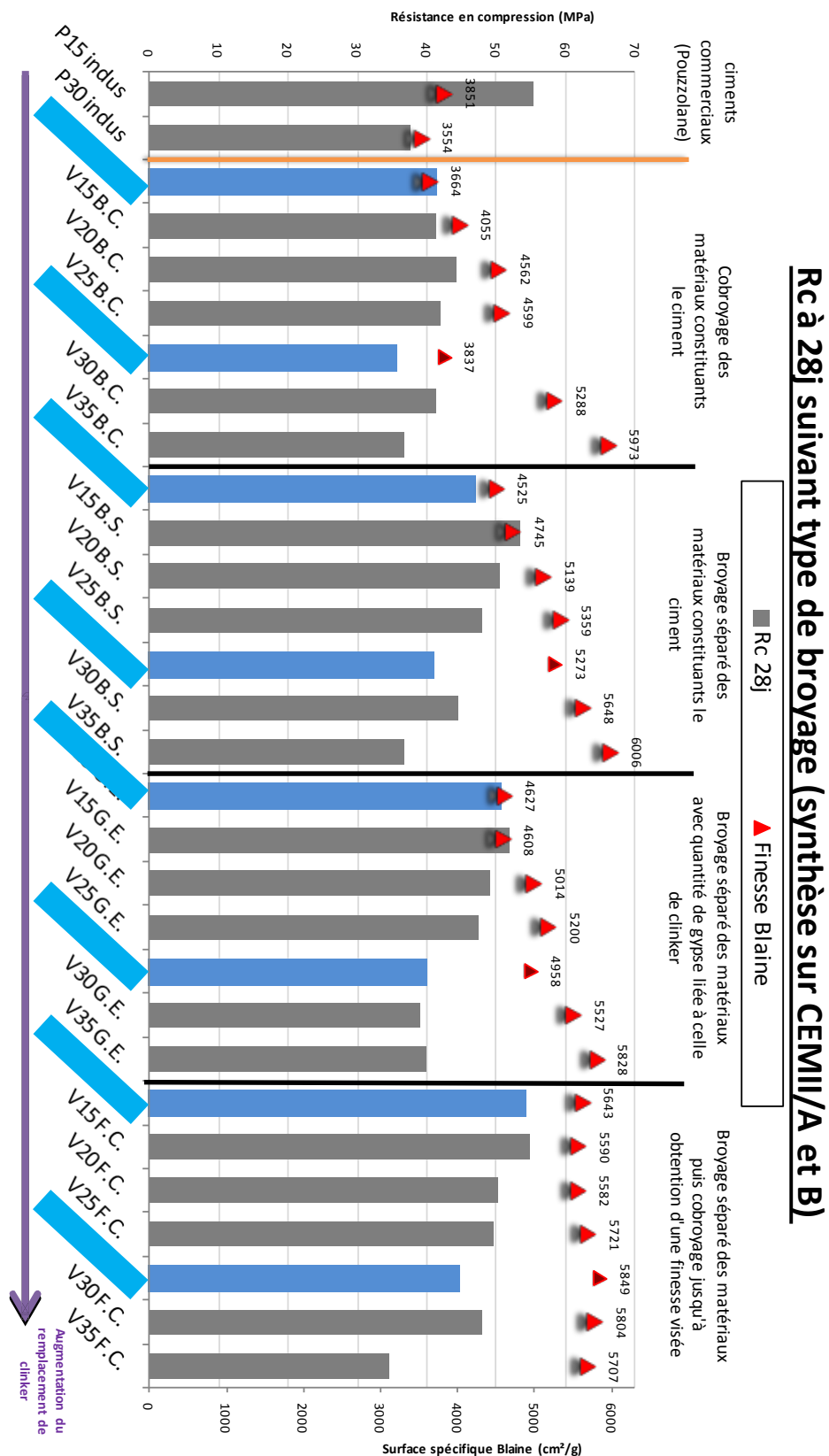


Figure C2- 35 : Comparatif des Rc et des finesses à 28 jours sur les ciments principaux selon les différents types de broyage

III.3. Exploitation des données par analyse en composantes principales et réseaux de neurones artificiels

Afin de compléter les analyses de la base de données des différents ciments fabriqués en laboratoire, nous avons procédé à une exploitation selon deux méthodes : analyse en composantes principales (ACP) et réseaux de neurones artificiels (RNA). L'ACP nous a permis d'obtenir une matrice de corrélation entre les différents paramètres, alors que les RNA ont eu pour but d'établir un modèle statistique qui pourra servir de système expert de prédiction des propriétés de ciments qui seront fabriqués dans le futur.

III.3.1. Corrélation des données

La démarche d'exploitation de données d'essais a été de vérifier dans un premier temps les corrélations qui pouvaient exister entre les différents paramètres : de composition des ciments, les surfaces spécifiques Blaine obtenues, les maniabilités et les résistances en compression aux différentes échéances (7, 28 et 90 jours). L'outil employé pour nos analyses est le logiciel « XLSTAT » qui est une extension de Microsoft Excel.

Une base de données a été définie avec les ciments préparés en broyage séparé (B.S., G.V.) En effet, le cobroyage (B.C.) biaise d'une certaine façon les résultats en ne prenant pas en compte les finesses des différents matériaux (dans le ciment final), qui constituent un facteur important dans les résultats obtenus, comme vu dans les parties précédentes. Les ciments F.C. ont aussi été introduits lors de ces tests, mais leur mode de fabrication incluant une petite partie de cobroyage joue en défaveur des indices de corrélation. Enfin, le dernier affinement a consisté en l'application d'une pondération aux différents constituants du ciment (clinker, pouzzolane, cendres, laitier et gypse) par leurs surfaces spécifiques respectives, ce qui a permis de mieux prendre en compte leur effet sur la SSB du ciment, la maniabilité et les Rc.

Le Tableau C2- 7 donne la liste des paramètres ainsi que quelques statistiques descriptives.

Tableau C2- 7 : Tableau des statistiques descriptives

Variable	Observations	Obs. avec données manquantes	Obs. sans données manquantes	Minimum	Maximum
Clinker (K)	31	0	31	49	96
Pouzzo (P)	31	0	31	0	30
cendre (V)	31	0	31	0	35
Laitier (S)	31	0	31	0	19
Gypse (G)	31	0	31	2	4
Blaine	31	0	31	3600	6311
MV	31	0	31	2,813	3,151
LCL	31	0	31	1,6	23
Rc 7j	31	0	31	22,8	43,7
Rc 28j	31	0	31	34,6	54,9
Rc 90j	31	0	31	46,2	67,4

* Les observations correspondent aux 31 ciments intégrés dans cette base de données (tous les ciments B.S. et les ciments G.V. du Tableau C2- 3).

L'identification des paramètres corrélés a été effectuée grâce à une analyse en composantes principales, dont nous avons extrait la matrice de corrélation représentée par le Tableau C2- 8. Les principales informations à tirer de ce tableau sont marquées en gras, où on peut constater dans l'ordre de présentation du tableau que :

- Les Rc à 90j sont corrélées particulièrement dans le même sens que les paramètres clinker, Rc 7j et Rc 28j, mais aussi qu'elles sont inversement corrélées avec la maniabilité LCL (lorsque le LCL augmente les Rc baissent).
- Les Rc à 28j ont quasiment les mêmes corrélations que les Rc 90j
- Les Rc à 7j montrent une plus forte corrélation avec la quantité de clinker que les Rc à échéance plus tardive, la corrélation avec la masse volumique du ciment est aussi plus grande et enfin, la corrélation inverse avec la maniabilité est plus marquée. Ces résultats pourraient être dus à l'influence des réactions pouzzolaniques entre 7 et 90j qui dépendent surtout du type d'addition et qui feraient donc baisser les corrélations de Rc avec le clinker au-delà de 7 jours par exemple.
- La maniabilité LCL est corrélée (en plus des corrélations déjà citées précédemment) surtout avec la quantité de clinker et la masse volumique du ciment.
- La masse volumique est liée surtout aux quantités de cendres et de clinker or la masse volumique est fonction de tous les constituants du ciment, donc on pourrait dire que ce résultat est surtout dû au fait qu'il y a plus de variations de cendres proposées dans nos mélanges que de variations des autres additions.
- La SSB est corrélée principalement avec la masse volumique et un peu moins avec les taux de clinker et de cendres
- Les variations des additions sont choisies en fonction de la formulation de ciment et donc suivent des mêmes tendances, c'est pourquoi les corrélations entre cendres et pouzzolane par exemple, paraissent plus importantes ici qu'avec la quantité de clinker qui devrait être la corrélation inverse principale

Ces différentes observations montrent donc tous les liens qui pourraient exister dans notre base de données, cependant il est aussi important de connaître les liens de base (comme les variations de constituants liées à la formulation par exemple) afin de ne pas faire totalement fausse route lors de l'analyse de ces matrices de corrélation.

Tableau C2- 8 : Matrice de corrélation des données obtenues grâce à une analyse en composantes principales effectuée sur l'outil « XLSAT » du logiciel Excel

Variables	Clinker (K)	Pouzzo (P)	cendre (V)	Laitier (S)	Gypse (G)	BLAINE	Nv.	LCL	Rc 7j	Rc 28j	Rc 90j
Rc 90j	0,607	-0,315	-0,254	-0,098	0,276	-0,230	0,502	-0,698	0,841	0,929	1
Rc 28j	0,640	-0,232	-0,370	-0,069	0,313	-0,268	0,599	-0,684	0,874	1	0,929
Rc 7j	0,807	-0,232	-0,323	-0,414	0,244	-0,283	0,624	-0,806	1	0,874	0,841
LCL Masse volumique	-0,832	-0,111	0,528	0,536	-0,101	0,387	-0,766	1	-0,806	-0,684	-0,698
BLAINE	0,759	0,372	-0,874	-0,161	0,041	-0,709	1	-0,766	0,624	0,599	0,502
Gypse (G)	-0,571	-0,089	0,546	-0,003	0,138	1	-0,709	0,387	-0,283	-0,268	-0,230
Laitier (S)	-0,053	-0,043	-0,168	0,197	1	0,138	0,041	-0,101	0,244	0,313	0,276
cendre (V)	-0,628	0,143	-0,149	1	0,197	-0,003	-0,161	0,536	-0,414	-0,069	-0,098
Pouzzo (P)	-0,363	-0,719	1	-0,149	-0,168	0,546	-0,874	0,528	-0,323	-0,370	-0,254
Clinker (K)	-0,186	1	-0,719	0,143	-0,043	-0,089	0,372	-0,111	-0,232	-0,232	-0,315
	1	-0,186	-0,363	-0,628	-0,053	-0,571	0,759	-0,832	0,807	0,640	0,607

III.3.2. Prédiction des surfaces spécifiques de ciment et des résistances en compression grâce à des réseaux de neurone artificiels (RNA)

Les résultats de l'ACP nous a permis d'avoir une meilleure approche pour l'utilisation de RNA. La base de données utilisée ici regroupe tous les ciments sauf ceux fabriqués par la méthode B.C. car l'inconvénient pour les RNA est qu'il faut une base d'apprentissage conséquente. En effet, il est préconisé d'utiliser environ 40% de sa base de données pour la validation du RNA. La nôtre, constituée de 31 ciments (B.S., G.V. et F.C.) s'est avérée suffisante pour les tests effectués : prédiction de SSB et prédiction de Rc à 28 jours. De la même façon que pour l'ACP, les constituants de ciments ont été pondérés par leurs surfaces spécifiques Blaine respectives pour optimiser l'approche. Le Tableau C2- 9 donne les ciments utilisés pour constituer la base d'apprentissage et la base d'essais du RNA Tableau C2- 11. La constitution et le principe de calcul d'un RNA peuvent être trouvés dans la littérature [Sbartai (2005), Viriyametanon (2008)] et en Annexe C2

Tableau C2- 9 : Base d'apprentissage et base de validation du RNA

valeurs normées (intervalle 0-1)								
BASE D'APPRENTISSAGE (60%)								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	Cible	Cible normalisée
CEM I	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	52,5	0,880
P15 B.S.	0,723	0,433	0,000	0,000	1,000	0,341	47,04	0,612
P30 B.S.	0,404	0,933	0,000	0,000	1,000	0,617	41,04	0,316
V15 B.S.	0,723	0,000	0,371	0,000	1,000	0,422	53,58	0,933
V30 B.S.	0,404	0,000	0,800	0,000	1,000	0,755	44,44	0,483
V35 B.S.	0,298	0,000	0,943	0,000	1,000	0,887	36,69	0,102
V*15	0,723	0,000	0,371	0,000	1,000	0,690	51,30	0,821
V*30	0,404	0,000	0,800	0,000	1,000	0,821	46,70	0,595
S20-V20	0,191	0,000	0,543	1,000	1,000	0,504	48,35	0,676
S20-P20	0,191	0,633	0,000	1,000	1,000	0,312	44,27	0,475
P5_V15	0,617	0,133	0,400	0,000	1,000	0,763	53,48	0,928
P10_V25	0,298	0,300	0,686	0,000	1,000	1,000	46,44	0,582
P10_V20_S20	0,000	0,300	0,543	1,000	1,000	0,986	42,00	0,363
P15 G.V.	0,766	0,500	0,000	0,000	0,571	0,379	50,67	0,790
V15 G.V.	0,766	0,000	0,429	0,000	0,571	0,372	50,56	0,785
V35 G.V.	0,340	0,000	1,000	0,000	0,000	0,822	38,98	0,215
P15 F.C.	0,723	0,433	0,000	0,000	1,000	0,753	54,38	0,972
V15 F.C.	0,723	0,000	0,371	0,000	1,000	0,734	54,94	1,000
V35 F.C.	0,298	0,000	0,943	0,000	1,000	0,777	34,61	0,000
BASE DE VALIDATION (40%)								
V20 B.S.	0,617	0,000	0,514	0,000	1,000	0,568	51,77	0,844
V25 B.S.	0,511	0,000	0,657	0,000	1,000	0,649	48,02	0,660
P5_V20	0,511	0,133	0,543	0,000	1,000	0,912	51,31	0,822
P10_V10-S20	0,213	0,300	0,257	1,000	1,000	0,818	50,31	0,772
V20 G.V.	0,660	0,000	0,571	0,000	0,429	0,521	49,08	0,712
V25 G.V.	0,553	0,000	0,714	0,000	0,286	0,590	47,46	0,632
V30 G.V.	0,447	0,000	0,857	0,000	0,143	0,711	39,96	0,263
P30 G.V.	0,447	1,000	0,000	0,000	0,143	0,501	40,02	0,266
V20 F.C.	0,617	0,000	0,514	0,000	1,000	0,731	50,36	0,775
V25 F.C.	0,511	0,000	0,657	0,000	1,000	0,782	49,47	0,731
V30 F.C.	0,404	0,000	0,800	0,000	1,000	0,813	48,02	0,660
P30 F.C.	0,404	0,933	0,000	0,000	1,000	0,829	44,83	0,503
	clinker	pouzzo (P)	cendre (V)	Laitier (S)	GYPSE	BLAINE (cm2/g)	Rc 28 jours	

Tableau C2- 10 : Matrice de sortie du RNA

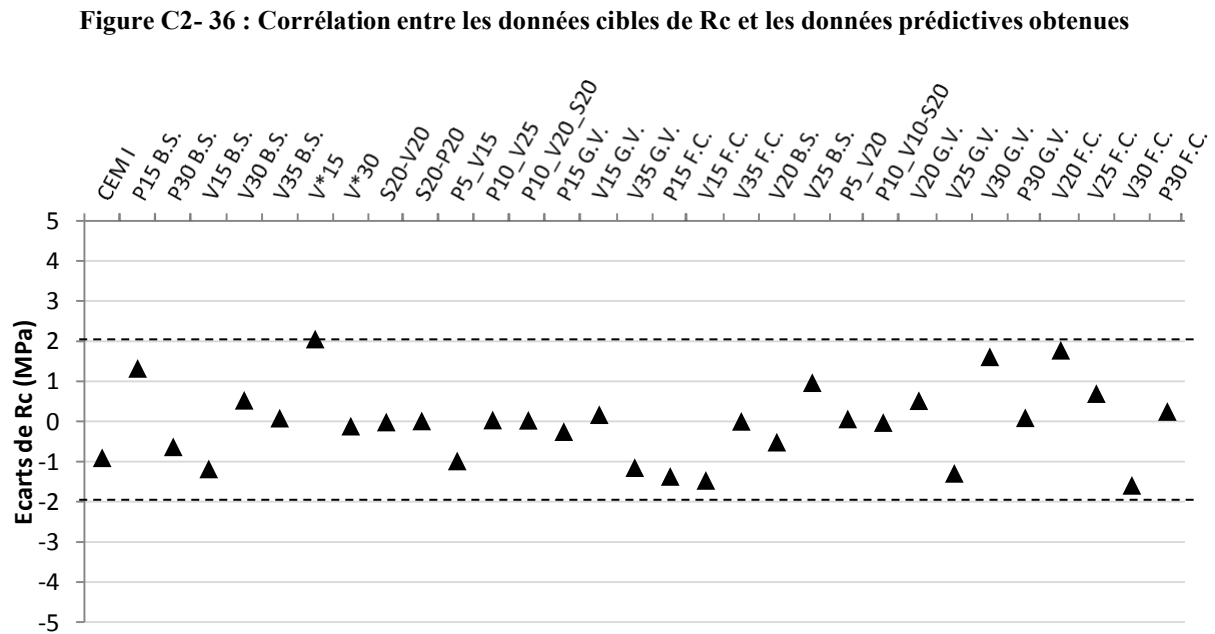
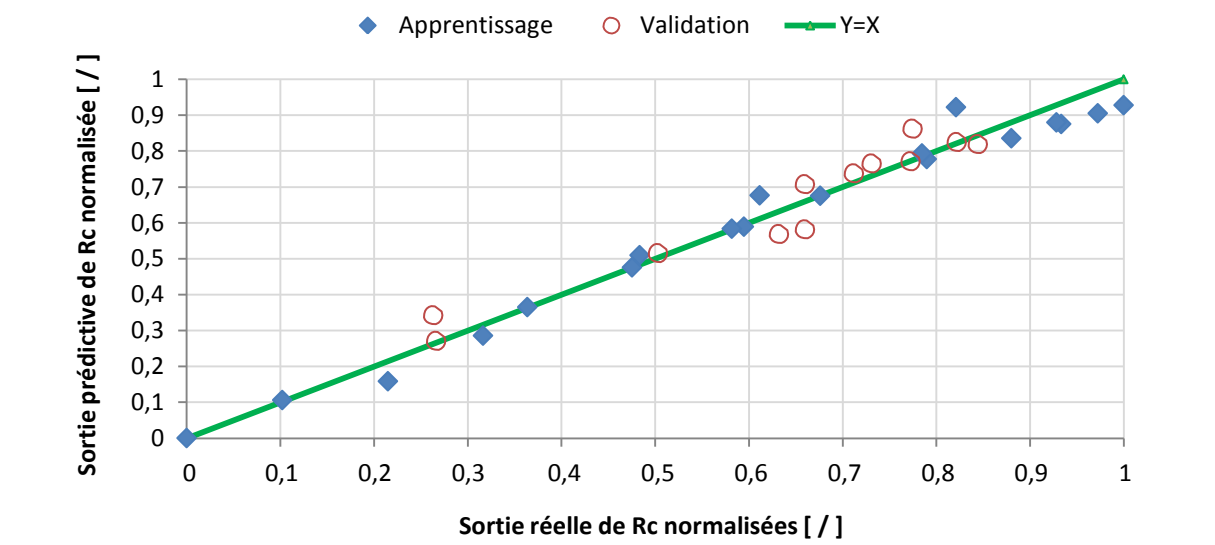
							bs
Wij	-6,26	-8,48	-8,10	-9,20	-9,31	-0,16	81,05
	-4,18	-6,87	-8,48	-6,07	-4,39	-0,06	80,97
	-4,99	2,16	-9,05	-7,06	-11,50	-25,08	81,09
	-0,80	2,91	-9,60	-4,46	-3,99	-1,86	81,26
	-7,32	-14,14	1,56	0,21	0,33	-8,33	81,04
	0,19	1,82	0,97	0,00	4,27	13,20	81,09
bj	15,42	26,64	18,50	10,96	20,89	24,01	-462,38

Tableau C2- 11 : RNA déterminé grâce à la matrice de sortie calculée par la fonction solveur de Microsoft Excel qui a permis le calcul des valeurs de sortie les plus proches possibles des valeurs cible

N1	N2	N3	N4	N5	N6	Ns	Rc Calcul	Diff sortie ci
0,863	0,982	1,000	0,877	1,000	1,000	0,836	51,60	-0,90
0,862	0,982	1,000	0,868	1,000	1,000	0,677	48,37	1,33
0,857	0,978	1,000	0,857	1,000	1,000	0,285	40,41	-0,63
0,858	1,000	1,000	0,869	1,000	1,000	0,875	52,40	-1,18
0,849	1,000	1,000	0,859	1,000	0,996	0,510	44,97	0,53
0,846	1,000	1,000	0,855	1,000	0,976	0,106	36,77	0,09
0,864	1,000	1,000	0,869	1,000	1,000	0,922	53,36	2,06
0,850	1,000	1,000	0,859	1,000	0,998	0,589	46,59	-0,11
0,970	1,000	0,989	0,754	1,000	0,999	0,676	48,34	-0,01
0,971	1,000	0,979	0,752	1,000	1,000	0,476	44,29	0,02
0,862	1,000	1,000	0,865	1,000	1,000	0,880	52,50	-0,98
0,852	1,000	1,000	0,855	1,000	1,000	0,584	46,48	0,04
0,971	1,000	0,981	0,743	1,000	1,000	0,365	42,03	0,03
0,988	1,000	1,000	0,730	1,000	1,000	0,778	50,42	-0,25
0,988	1,000	1,000	0,732	1,000	1,000	0,793	50,73	0,17
1,000	1,000	0,999	0,683	1,000	1,000	0,158	37,83	-1,15
0,871	0,992	1,000	0,868	1,000	1,000	0,905	53,01	-1,37
0,865	1,000	1,000	0,869	1,000	1,000	0,928	53,47	-1,46
0,843	1,000	1,000	0,855	1,000	0,903	0,000	34,62	0,01
0,856	1,000	1,000	0,866	1,000	1,000	0,819	51,26	-0,51
0,852	1,000	1,000	0,862	1,000	1,000	0,707	48,99	0,97
0,860	1,000	1,000	0,862	1,000	1,000	0,825	51,38	0,07
0,973	1,000	0,991	0,754	1,000	1,000	0,771	50,29	-0,02
0,996	1,000	1,000	0,720	1,000	1,000	0,738	49,60	0,52
0,998	1,000	1,000	0,708	1,000	1,000	0,569	46,17	-1,29
0,999	1,000	1,000	0,696	1,000	1,000	0,342	41,57	1,61
0,999	1,000	0,999	0,692	1,000	1,000	0,271	40,12	0,10
0,860	1,000	1,000	0,866	1,000	1,000	0,862	52,13	1,78
0,855	1,000	1,000	0,862	1,000	1,000	0,765	50,17	0,70
0,850	1,000	1,000	0,859	1,000	0,998	0,582	46,43	-1,59
0,862	0,985	1,000	0,857	1,000	1,000	0,515	45,09	0,25

Les résultats obtenus pour la prédiction de Rc à 28 jours sont présentés par les Figure C2- 36 et Figure C2- 37. Les paramètres d’entrée choisis ont donc été les composants des ciments pondérés par leurs SSB respectives ainsi que la surface spécifique Blaine du ciment obtenu, soit 6 entrées (clinker, pouzzolane, cendres, laitier, gypse et SSB). On peut constater que les prédictions sont plutôt cohérentes avec des valeurs toutes comprises dans un fuseau de + ou – 2 MPa.

L’objectif final au vu des résultats obtenus a donc été d’extraire la matrice présentée au Tableau C2- 10 qui permettrait, sous réserve de tests sur d’autres mélanges, de **prédire les Rc à 28 jours sur des mortiers de ciments fabriqués par broyages séparés** (avec une erreur absolue de + ou - 2MPa.) à partir des paramètres d’entrée précisés dans le paragraphe précédent.



En utilisant la même approche nous avons tenté de prédire la SSB d'un ciment en fonction des mêmes paramètres d'entrée (excepté la SSB). Les résultats sont présentés aux Figure C2- 38 et Figure C2- 39. Les résultats ont présentés des écarts significatifs de SSB entre les valeurs réelles et les sorties (de l'ordre de 600 cm²/g dans certains cas). On constate aussi pour une majorité de valeurs, des écarts compris entre -200 et +200 cm²/g. On peut donc dire que cette matrice de prédiction n'est pas satisfaisante pour prédire la SSB d'un ciment avec les paramètres d'entrées que nous avons définis. Il se pourrait aussi que les ciments F.C. faussent la prédiction.

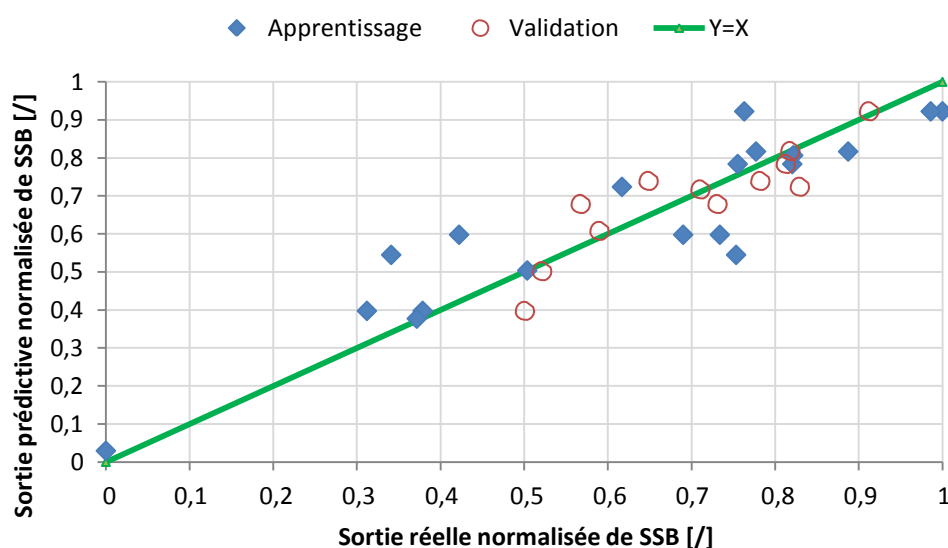


Figure C2- 38 : Corrélation entre les données cibles de SSB et les données prédictives obtenues

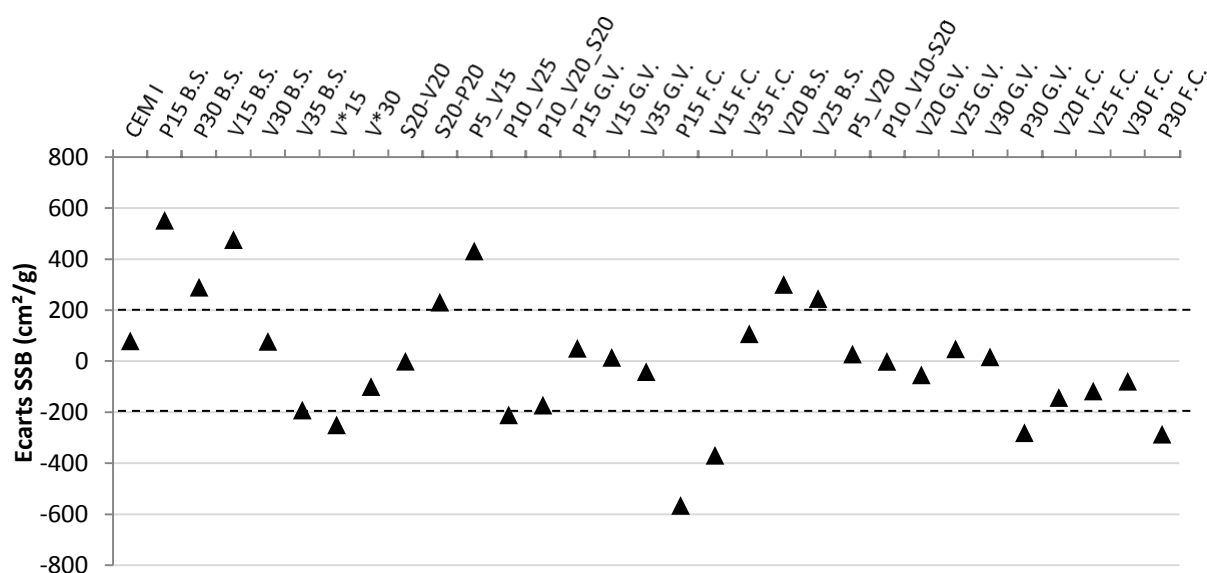


Figure C2- 39 : Ecart de SSB en cm²/g entre les valeurs réelles et les valeurs calculées par le RNA

De manière générale, on définit le nombre de neurones artificiels selon le nombre de paramètres d'entrées (5 dans le cas de la prédiction de SSB), cependant lorsque les résultats ne sont pas satisfaisants, il existe des méthodes d'affinement ou de réglage qui permettraient d'avoir une meilleure précision en sortie prédictive.

La Figure C2- 40 illustre la possibilité d'augmenter la précision des données prédictives en utilisant des neurones supplémentaires dans notre réseau. Il existe aussi d'autres possibilité lorsque la prédiction n'est pas satisfaisante, dans notre cas par exemple, une optimisation de la base de données d'apprentissage était aussi une option.

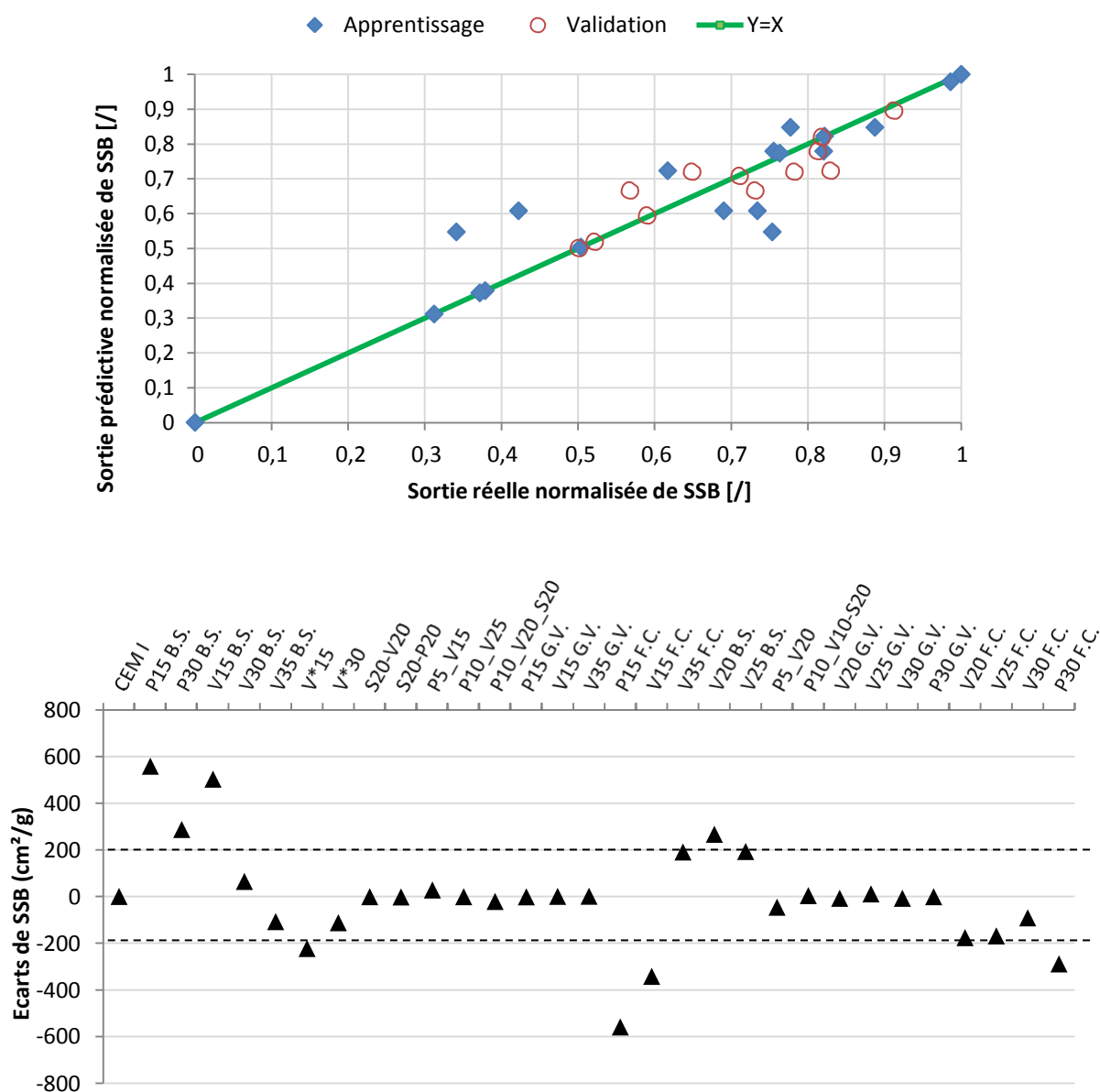


Figure C2- 40 : Illustration de l'amélioration de la précision en augmentant le nombre de neurones pour la prédiction de la surface spécifique Blaine (15 neurones au lieu de 5 précédemment)

CONCLUSION

Les objectifs principaux de ce chapitre étaient de valoriser les cendres volantes Spreader Stoker dans des matrices à base de ciment. Dans cette optique, la première étape consistait à évaluer d'un point de vue technologique les avantages ou les inconvénients par rapport à la pouzzolane naturelle, qui est actuellement le seul matériau utilisé en remplacement de clinker dans la fabrication de ciment sur l'île de La Réunion.

En parallèle de cet objectif technologique, le verrou scientifique concernant le rôle des imbrûlés contenus dans les CVSS a été investigué en comparant méthodiquement des ciments contenant des cendres brutes (CVSS) à des cendres dont les imbrûlés ont été retirés (CVSS*). Des ciments ternaires et quaternaires ont aussi été réalisés afin d'évaluer quelques combinaisons entre les cendres, la pouzzolane naturelle, et le laitier de haut fourneau.

Les principales conclusions qui peuvent être tirées de ces résultats sont :

- Une fabrication de ciment plus facile avec les cendres par rapport à la pouzzolane. Ces dernières étant déjà sous forme pulvérulente, elles permettent de gagner en temps de broyage et en finesse globale du ciment fabriqué. Elles pourraient aussi être utilisée en agent de mouture en cas de cobroyage avec du clinker, ce qui représenterait un avantage économique non négligeable.
- D'un point de vue état frais, les cendres dégradent les propriétés rhéologiques des matrices à base de ciment par rapport à la pouzzolane. Cette dégradation est cependant moins marquée lorsque les taux de remplacement du clinker sont inférieurs à 30%.
- La comparaison des CVSS avec les CVSS* a permis de mettre en évidence le rôle des imbrûlés sur la demande en eau qui a des conséquences plus marquées sur les propriétés à l'état frais qu'à l'état durci.
- Des essais de rhéologie ont notamment permis de confirmer que les imbrûlés n'avaient pas d'effet significatif sur la rhéologie jusqu'à un taux 30% de cendres dans le liant.
- A l'état durcissant, le retard de prise induit par les CVSS semble là aussi être l'effet des imbrûlés et de la demande en eau
- Les CVSS ont montré de meilleures performances mécaniques que la pouzzolane, les résultats obtenus ont aussi **montré une bonne interaction entre les CVSS et le laitier** permettant de remplacer jusqu'à 40% de clinker tout en améliorant les résistances mécaniques par rapport à des mélanges avec 30% de remplacement. On a aussi constaté une bonne interaction entre les CVSS et la pouzzolane qui pourrait constituer un bon compromis pour limiter les effets négatifs des CVSS sur la rhéologie tout en maintenant un taux de remplacement supérieur à 30%.
- Enfin cette étude a fini sur une approche de calcul prédictif grâce à des réseaux de neurones artificiels (RNA). Bien que cette approche soit encore à approfondir, elle a permis d'obtenir de bonnes prédictions de la résistance mécanique à 28 jours sur des ciments fabriqués en laboratoire dont les compositions et les finesses de composant étaient connus.

Chapitre C-3 : Etude de la durabilité sur bétons

Sommaire

INTRODUCTION	193
I. Les bétons formulés	195
I.1. Choix des liants à étudier.....	195
I.2. Compositions des bétons	195
II. Résultats des essais effectués à l'état frais	197
III. Résistances en compression (Rc)	199
IV. Réseaux poreux des différentes formulations	204
IV.1. Porosité accessible à l'eau.....	204
IV.2. Perméabilité à l'air	205
IV.3. Porosimétrie au mercure sur les bétons de classe XS3.....	207
IV.4. Bilan sur le réseau poreux des bétons formulés	210
V. Diffusion des chlorures	211
V.1. Résultats des mesures des coefficients de diffusion	211
V.2. Mécanismes responsables des variations du coefficient de diffusion.....	213
V.2.1. Porosité du béton vs diffusion	213
V.2.2. Piégeage des Cl^- vs diffusion	213
VI. Carbonatation accélérée.....	215
VI.1. Résultats des essais de carbonatation	215
VI.1.1. Mesure des profondeurs de carbonatation	215
VI.1.2. Cinétiques de carbonatation des bétons formulés	216
VI.2. Mécanismes responsables des variations de carbonatation	218
VI.2.1. Réseau poreux versus profondeur de carbonatation.....	219
VI.2.2. Consommation de portlandite versus profondeur de carbonatation.....	220
VII. Attaques sulfatiques externes	221
BILAN ET CONCLUSIONS.....	223

INTRODUCTION

La valorisation des CVSS dans des matrices à base de ciment a été abordée dans le chapitre précédant avec l'élaboration de ciments composés fabriqués en laboratoire, ainsi que l'étude de leurs propriétés à l'échelle de pâtes et mortiers. Les ciments étant utilisés pour la construction de bâtiments et d'ouvrages ayant une certaine durée de vie, une étude de la durabilité de bétons à base de ciments composés contenant des CVSS fabriqués en laboratoire a été lancée. Cette étude est nécessaire afin de vérifier si l'emploi des CVSS ne dégradera pas la durabilité des bétons et permettra même, comme c'est le cas pour les pouzzolanes, d'améliorer la durée de vie des ouvrages maritimes.

Nous avons opté pour une approche performantielle de la durabilité, dans laquelle la démarche a été de comparer le comportement de bétons contenant les ciments composés avec des CVSS, à celui de bétons contenant des ciments à la pouzzolane naturelle car ces derniers sont actuellement les seuls commercialisés sur l'île de la Réunion. La pouzzolane naturelle constituera donc notre produit de référence dans cette approche performantielle. La formulation des bétons de référence a été basée sur l'approche prescriptive de l'annexe nationale de la norme NF EN 206-1 [2004]. Des classes d'exposition XS (corrosion induite par des chlorures provenant de l'eau de mer) ont été retenues pour l'étude car la présence de chlorures nous semblait représenter le principal risque auquel les bétons sont confrontés sur l'île de la Réunion :

- Classe XS3, pour des éléments de structures marines soumises à des zones de marnage, des projections ou des embruns ;
- Classe XS1, pour des structures sur ou à proximité d'une côte et exposées à l'air véhiculant du sel marin, sans toutefois être en contact direct avec l'eau de mer.

D'autres risques ont également été abordés, grâce notamment aux prescriptions des classes XS1 et XS3, qui couvrent les classes d'exposition XC (corrosion induite par carbonatation) et XA (attaque chimique). Ainsi, comme le montre la Figure C3- 1, les prescriptions de la classe XS3 permettent de couvrir celles des classes XC et XA2, alors que celles de la classe XS1 couvre la classe XA1.

L'intégration de la CVSS a été faite par substitution du ciment à la pouzzolane par des ciments composés contenant la cendre. Notons que les ciments à la pouzzolane ont été fabriqués en laboratoire selon le même protocole de ceux contenant les CVSS. Cela a permis d'éviter les différences qui auraient pu apparaître en comparant un ciment commercial à la pouzzolane et un ciment de laboratoire à la cendre. Les analyses ont été effectuées en s'appuyant sur la mesure d'indicateurs de durabilité en lien avec les propriétés de transfert des bétons, complétée par des essais spécifiques relatifs aux pathologies possibles pour les bétons insulaires : carbonatation et attaque sulfatique. Notons que les mécanismes physico-chimiques responsables des comportements observés n'ont pas été abordés dans ce travail.

Tableau NA.F. 1-Valeurs limites applicables en France pour la composition et les propriétés du béton en fonction de la classe d'exposition																				
			X0	XC1	XC2	XC3	XC4	XS1	XS2	XS3	XD1	XD2	X00	XF1=	Xfi *	m**	Xf(. . .)	XA1	XA2	XA3
		rtl:dlId éqmmnal(l	-	0.M	0.M	0.F0	0.00	0,55	0,15	0,50	0.F0	0,56	0.F0	0,00	0,15	0,55	0,4 1	0,55	0.F0	0,4 1
		Clas:ode.....,rcerrmle	-	C2005	C2005	C25130	C25130	c:JIII37	C30'37	C35145	C:MO	C30'37	C35145	C25130	C=C	C311137	CI007	c:JIII37	C:W45	0050
		TEfi!!UfomenmêQ (!:glrrf') = d)	150	210	210	200	200	330	330	350	210	330	350	200	300	315		330	351!	360
		Teneur T1 W'haie en air (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		4 **	4 "	4 _	-	-	-
		Essai(s) de pertonnarcs'''	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NFP1N1Set XPP U-cm	PFP1H25(0U NFP11-G:4)	NFP1H3 NFP11-24 et J-PP1N10	-	-	-
sj u ◇	1	CendA!S-	030	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	030	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.1!	0.30	0.30	0.30
		fun<les de sil:e	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
		D'peA	0,1!	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
		laice<III0I.iJ	030	0.30	0.30	0.311	0.30	0.30	0.30	0.30	030	030	0.311	0.311	0.30	0.30	0.1!	0.30	0.30	0.30
		Additioncalcaire caiEgolie A	030	0.30	0.311	0.30	0.30	0.05	0.05	0.05	030	005	0.05	0.311	0.25	0.25	0.05	0.00	0.00	0.00
		Additioncalcaire caiEgolie 8	0,2!	0.25	0.25	0.25	0.25	0.05	0.05	0.05	0,2!	0,05	0.05	0,25	0.25	0.25	0.05	0.00	0.00	0.00
		Addition sice!Use d'omiroêBogie OZ	0,2!	0.25	0.25	0.25	0.25	0.15	0.15	0.15	0,2!	0,15	0.15	0,25	0,20	0.20	0.05	0.00	0.00	0.00
II ◇	f	CendA!S-	020	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	020	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.00	0.20	0.20	0.20
		fun<les de sil:e *	0,10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
		D'peA	0,10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
		laice<III0I.iJ	020	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	020	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.00	0.20	0.20	0.20
		Additioncalcaire caiEgolie A	0,10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Addition siceusecl!minêBogie! OZ	0,00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0,00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Ilalwe <lrcriment	-	-	-	-	-	-	-	PM''	PM _	-	-	-	-	-	-		D+l	Dn(p)

I. Les bétons formulés

I.1. Choix des liants à étudier

Pour l'étude sur béton, le choix s'est porté sur une liste réduite à base de 7 ciments qui ont été fabriqués par broyages séparés des constituants (cf. Chapitre C2, partie I) :

- Dans un premier temps, il était essentiel de comparer les CVSS à la pouzzolane en reproduisant, à l'échelle du laboratoire, des bétons à base des ciments actuellement fabriqués sur l'île de la Réunion. Nous avons donc choisi de couler des bétons à base de **CEM II/A-P15** (ciment Portland avec 15% de pouzzolane naturelle), **CEM II/A-V15** (ciment Portland avec 15% de cendres volantes), **CEM II/B-P30** (ciment Portland avec 30% de pouzzolane naturelle) et **CEM II/B-V30** (ciment Portland avec 30% de cendres volantes).
- Ensuite, par rapport aux résultats obtenus sur mortiers (cf. chapitre C2), il était intéressant de vérifier la durabilité de ciments composés ternaires avec de la pouzzolane ou du laitier associé aux CVSS. C'est pourquoi nous avons retenu le **CEM IV/A-P10-V25** (ciment Portland avec 10% de pouzzolane naturelle et 25% de cendres volantes) ainsi que le **CEM V/A-S20-V20** (ciment Portland avec 20% de laitier de hauts fourneaux et 20% de cendres volantes).
- Enfin, nous avons voulu observer l'effet des imbrûlés contenus dans les CVSS vis-à-vis de la durabilité du béton. Cependant, au vu des quantités nécessaires au coulage d'une formulation, le choix s'est porté sur le **CEM II/A-V*15** (ciment Portland avec 15% de cendres volantes traitées) plutôt qu'un ciment avec 30% de cendres traitées. Pour rappel ces cendres volantes sans imbrûlés (CVSS*) ont été obtenues après calcination à environ 800°C.

I.2. Compositions des bétons

Les différentes compositions des bétons coulés sont explicitées dans les

Tableau C3- 1 et Tableau C3- 2. La teneur en ciment a été fixée à 400 kg/m³. Nous avons souhaité maintenir la teneur en eau constante pour l'ensemble des bétons et ce, en respectant les valeurs limites du Tableau NA.F.1 de l'annexe nationale de la NF EN 206 + (0.50 pour XS3 et 0.55 pour XS1). Nous avons donc opté pour un rapport E/C de 0.50, ce qui s'est avéré a posteriori être un rapport un peu élevé au vu des résultats mitigés de résistance et de durabilité (résultats présentés dans la section des résultats). Une diminution du rapport E/C aurait pu être possible, mais elle aurait nécessité une augmentation importante de la quantité d'adjuvant lors de l'emploi de grandes quantités de cendres brutes, ces dernières consommant beaucoup d'eau.

Pour chaque formulation, 40L de béton ont été coulés afin d'avoir un nombre suffisant d'éprouvettes pour le programme expérimental. Le Tableau C3- 3 reprend les différents essais effectués, ainsi que la justification des quantités de béton coulées. Ces 40 litres de béton ont nécessité la fabrication systématique en laboratoire d'environ 16 kg de ciment (400 kg/m³ de ciment), pour chaque coulage. Les indicateurs de durabilité mesurés sont la porosité

accessible à l'eau, la perméabilité au gaz et le coefficient de diffusion des chlorures. A cela nous avons ajouté la carbonatation et les attaques sulfatiques externes.

Tableau C3- 1 : Compositions sans le squelette granulaire issues des formulations de béton

Ciments (Liant)	Notation	Classe d'exposition	Prescriptions de la norme	Classe de consistance visée	Teneur en ciment (kg/m ³)	E _{eff} / L coulage
CEM II/A-P15	AP15	XS3	- Résistance min C35/45	S3 (très plastique) 100 à 150mm d'affaissement au cône	400	0,50
CEM II/A-V15	AV15		- Teneur en liant min avec majoration* 376,25 Kg/m ³		400	0,50
CEM II/A-V*15	AV*15		- E _{eff} /liant max 0,5		400	0,50
CEM II/B-P30	BP30	XS1	- Résistance min C35/45	S3 (très plastique) 100 à 150mm d'affaissement au cône	400	0,50
CEM II/B-V30	BV30		- Teneur en liant min avec majoration* 354,75 Kg/m ³		400	0,50
CEM IV/A-P10-V25	P10V25		- E _{eff} /liant max 0,55		400	0,50
CEM V/A-S20-V20	S20V20				400	0,50

* La majoration est l'augmentation de ciment nécessaire lorsque l'on utilise des gravillons dont le D_{max} est différent de 20mm

Tableau C3- 2 : Formulation des bétons pour 1m³

Ciments (Liant)	Notation	E _{eff} / L coulage	Masse gravier (4/14) (kg/m ³)	Masse gravillons (0/4 RL) (kg/m ³)	Masse sable (0/0,315) (kg/m ³)	Teneur en ciment (kg/m ³)	Plastifiant (en %/ C)
CEM II/A-P15	AP15	0,50				400	0,5
CEM II/A-V15	AV15	0,50	1098,45	561,13	171,18	400	0,5
CEM II/A-V*15	AV*15	0,50				400	0,3
CEM II/B-P30	BP30	0,50				400	0,5
CEM II/B-V30	BV30	0,50	1093,08	558,38	170,34	400	1,36
CEM IV/A-P10-V25	P10V25	0,50				400	1,15
CEM V/A-S20-V20	S20V20	0,50				400	0,7

Tableau C3- 3 : Liste des essais effectués et quantité de béton nécessaire au coulage pour une formulation

Essais		nombre d'éprouvettes	diamètre (cm)	côté (cm)	hauteur (cm)	volume (L)	nombre d'échéances	nombre total d'éprouvettes	Volume total pour essai (L)
Etat frais	Teneur en air					8	1	1	8
	Masse volumique apparente					/	1	/	<i>Récupéré pour l'état durci</i>
	Affaissement au cône					/	1	/	
Etat durci	Résistance en compression sur cubes	3	10	10	10	1	3	9	9
	Porosité accessible à l'eau	2	11	/	22	2,1	1	2	4,2
	Perméabilité accessible au gaz	2	11,8	/	22	2,4	1	2	4,8
	Diffusion des ions chlorures	2	11	/	22	2,1	1	2	4,2
	Attaque sulfatique externe	3	7	7	28	1,4	1	3	4,1
	Carbonatation	1	7	7	28	1,4	3	3	4,1
TOTAL (L)									38,4

II. Résultats des essais effectués à l'état frais

L'affaissement au cône et la quantité d'adjuvant des différentes formulations sont représentés à la Figure C3- 2. Le rapport E/C étant fixé, les quantités d'adjuvants ont été ajustées lors du coulage afin d'atteindre l'affaissement visé (entre 10 et 15cm pour la classe de consistance S3).

Ce graphique nous permet de constater que :

- Les bétons BV30 et S20V20 ont reçu un excès d'adjuvant dû au fait qu'il s'agissait des premiers bétons coulés. C'est pourquoi leurs affaissements dépassent les classes de consistance visées. Cela nous a néanmoins permis par la suite de réajuster les quantités d'adjuvant pour les autres formulations.
- L'insertion de l'adjuvant s'est faite de façon progressive pour le béton BV30, à 1,1% d'adjuvant l'affaissement visé n'était pas encore obtenu. C'est pourquoi malgré un dépassement de l'affaissement visé, on peut dire que les bétons avec CVSS nécessitent plus d'adjuvant que la pouzzolane. A 15% de remplacement, il semble que la plus faible quantité d'addition ne permet pas d'observer cet effet.
- Le béton AV*15 est celui qui a nécessité le moins d'adjuvant pour atteindre la classe de consistance visée. On retrouve ainsi un résultat en accord avec la bibliographie des

cendres volantes de charbon pulvérisé, affirmant que ces dernières améliorent la maniabilité des bétons [Moreno et al (2005)]. Le rôle des imbrûlés est donc mis en évidence dans ce résultat, montrant que même pour un ciment contenant 15% de CVSS, on passe de 0,5 à 0,3% d'adjuvant nécessaire (avec et sans imbrûlés) pour atteindre un affaissement du même ordre de grandeur.

- La combinaison CVSS/Pouzzolane permet de remplacer un peu plus de clinker tout en se plaçant entre les bétons BP30 et BV30 en termes de consommation d'adjuvant.
- De la même façon que pour le BV30, l'adjuvant a été incorporé de façon progressive pour le béton S20V20, il faut donc noter que l'affaissement visé n'était pas atteint avec 0,5% d'adjuvant. La combinaison CVSS/Laitier avec 40% de remplacement semble donc réduire de façon non négligeable la demande d'adjuvant en comparaison avec les bétons BV30 et P10V25 qui contiennent plus de clinker.

Ces différentes observations montrent donc que l'utilisation de cendres sans imbrûlés (CVSS*) donne la possibilité de réduire le rapport E/C pour formuler des bétons plus performants alors que les imbrûlés contenus dans les CVSS pourraient limiter la réduction du rapport E/C si on veut une ouvrabilité acceptable du béton. On constate aussi un intérêt au couplage des CVSS avec de la pouzzolane pour réduire les effets négatifs des imbrûlés, ou avec du laitier qui permet de réduire la quantité de clinker.

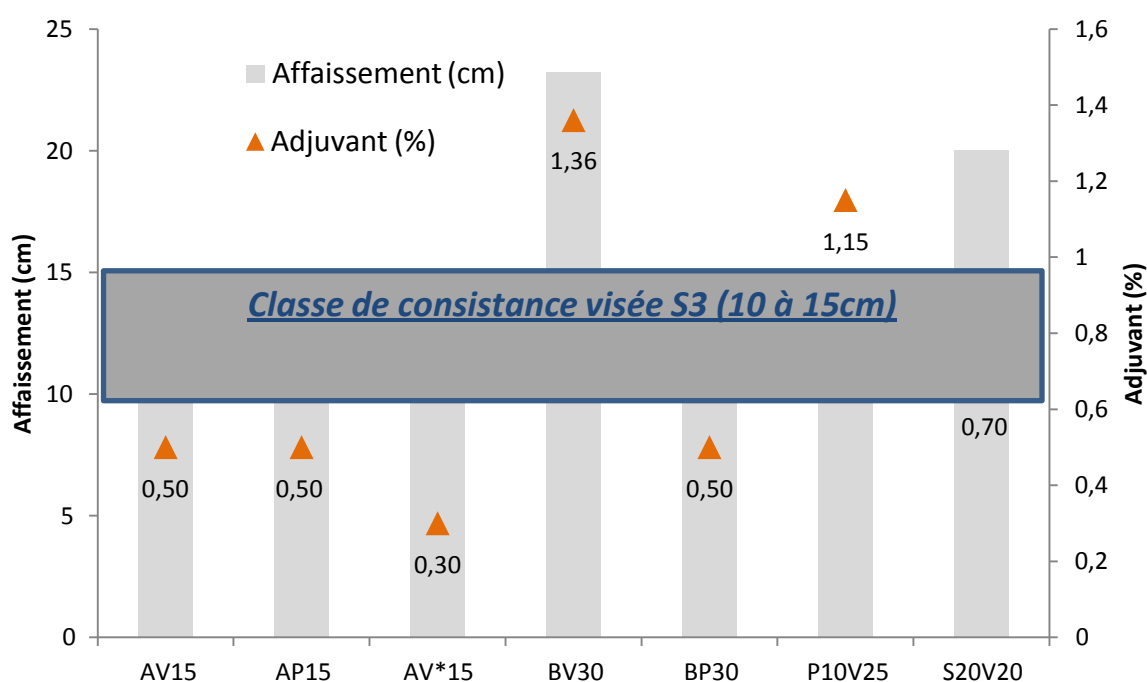


Figure C3- 2 : Affaissements obtenus et quantité d'adjuvant en % du ciment lors du coulage des bétons

Le Tableau C3- 4 récapitule les ratios eau efficace/ciment, les teneurs en adjuvant par rapport à la masse de liant, ainsi que les résultats obtenus à l'état frais. On peut constater que

les bétons contenant des ciments avec CVSS présentent les masses volumiques les moins élevées, ce qui est probablement lié à la plus faible masse volumique des cendres par rapport à la pouzzolane. Les teneurs en air se situent entre 2% et 2,5% pour les bétons de classe XS3 et restent plus élevées que celles des bétons de classe XS1 qui sont entre 1,6% et 1,8%. On remarque des baisses de ces teneurs en air et des masses volumiques pour les bétons contenant des CVSS.

Tableau C3- 4 : Caractéristiques des bétons à l'état frais

Bétons	E _{eff} /C	Adjuvant (%)	Affaissement (cm)	Masse volumique (Kg/m ³)	Teneur en air (%)
AV15	0,5	0,50	10,5	2372	2,0
AP15	0,5	0,50	10,9	2500	2,5
AV*15	0,5	0,30	11,1	2402	2,5
BV30	0,5	1,36	23,2	2336	1,6
BP30	0,5	0,50	10,6	2414	1,8
P10V25	0,5	1,15	12,5	2366	1,6
S20V20	0,5	0,70	20	2367	1,6

III. Résistances en compression (Rc)

Les essais de résistances en compression (Rc) ont été effectués après 1, 3 et 10 mois de cure humide (cf. Chapitre B2-Méthodes). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure C3- 3. Le graphique donne, pour chaque béton, les valeurs obtenues aux trois échéances données. Les deux lignes horizontales représentent les résistances minimales requises par les classes d'exposition. Dans notre cas, où les essais sont faits sur cubes, les objectifs sont de 45 MPa pour la classe XS3, et de 37 MPa pour la classe XS1 [NF EN 206-1 (2014)].

Observations principales tirées de ces résultats :

- **Les Rc versus les objectifs requis à 28 jours par la norme :**
 - Pour les bétons de classe XS3, les résistances moyennes des bétons AV15 et AP15 dépassent d'environ 4 MPa la résistance caractéristique requise (45 MPa) par l'EN 206-1.
 - Les bétons de classe XS1 sont moins satisfaisants que les XS3 du point de vue objectif de résistance en compression, avec le béton P10V25 qui n'atteint pas le minimum requis de 37 MPa.
 - En prenant en compte le fait que ces bétons ont été coulés avec des rapports E/C plus élevés que ceux initialement calculés par une loi de Bolomey (annexe B2) pour atteindre les objectifs de résistance en compression (Tableau C3- 5), on peut

considérer que les formulations pourraient être satisfaisants par rapport aux critères de classe de résistance, à condition de diminuer le rapport E/C.

Tableau C3- 5 : E_{eff}/C calculé selon la loi de Bolomey pour atteindre les objectifs de R_c prescrits

Béton	AV15	AP15	AV*15	BV30	BP30	P10V25	S20V20
* E_{eff}/C calculé	0,44	0,40	0,43	0,42	0,40	0,44	0,45
** Différence de E_{eff}/C	0,06	0,10	0,07	0,08	0,10	0,06	0,05

* Il s'agit du rapport E_{eff}/C déterminé selon la loi de Bolomey en suivant l'approche prescriptive de l'Annexe française de la norme [NF EN 206-1 (2004)] visant à atteindre les résistances minimales requises de la classe d'exposition (calculs effectués avec les résultats obtenus sur mortiers)

** Différence du ratio E_{eff}/C calculé par rapport au E_{eff}/C réel du coulage = $0,5 - \ll E_{eff}/C \text{ calculé} \gg$

• **Les CVSS (en gris) versus la pouzzolane (en bleu) :**

- Pour les bétons à 15% de remplacement (AV15 et AP15), on ne constate pas d'écart significatif de résistance en compression qui restent équivalentes jusqu'à 3 mois. On ne retrouve pas comme on a pu l'observer sur mortiers (cf. Chapitre C2 partie II-4) des CVSS meilleures que la pouzzolane. On remarque néanmoins ce qui pourrait être une légère augmentation de R_c du béton AV15 à 10 mois alors que AP15 a stagné.
- Pour les bétons à 30% de remplacement, la résistance en compression du béton BV30 dépasse le BP30 d'environ 2 MPa dès le 1^{er} mois de cure et d'environ 4 MPa après 10 mois. Ces résultats pourraient être dus à une réduction de la porosité du béton, induite par la consommation d'eau plus élevée des CVSS et/ou une meilleure activité pouzzolanique.

• **Effets des imbrûlés dans les CVSS (bétons AV15 en gris versus AV*15 en orange) :** Les R_c à 1, 3 et 10 mois du béton AV*15 sont inférieures à celles du béton AV15. Ces résultats ne vont pas dans le même sens que ceux obtenus sur mortiers (cf. Chapitre C2 partie II-4). L'élimination des imbrûlés pourrait avoir un double effet :

- D'une part il réduit la demande en eau des CVSS causant une augmentation de la porosité ouverte et une réduction des performances du béton. Des essais d'évaporométrie [Mechling et al (2003)] ont permis de déterminer que le coefficient d'absorption d'eau des CVSS était de 12% alors que celui des cendres sans imbrûlés était de 6% (cf. Chapitre B2). Ainsi, pour un taux de remplacement de 15% de clinker par des cendres, le ciment AV15 absorberait par rapport au AV*15 environ (taux de remplacement) x (diff. d'absorptions) soit $15\% \times (12-6)\% = 0,9\%$ d'eau en plus dans le béton AV*15.
- D'autre part, l'absence d'imbrûlés devrait avoir un effet positif sur l'activité des CVSS en supprimant l'effet de dilution de la partie active des cendres. Cependant à ce taux de remplacement, la part d'imbrûlés sous forme de perte au feu n'est que de (perte au feu CVSS) x (part de cendres dans le ciment) soit $29\% \times 15\% = 4,5\%$ d'imbrûlés dans le liant du béton AV15.

Il semble donc au vu des résultats de résistance en compression que l'effet de la demande en eau pourrait être dominant sur l'effet de dilution qui est faible à ce taux de remplacement, ce qui pourrait donc entraîner la diminution globale des performances du béton AV*15 malgré l'absence d'imbrûlés.

• **Les bétons aux ciments ternaires :**

- La combinaison Pouzzolane/CVSS (béton P10V25 en rouge) a donné aux différentes échéances des R_c légèrement inférieures à celles des bétons de la même classe. Ces résultats, de même que ceux obtenus avec le béton AV*15, ne vont pas dans le même sens que les résultats obtenus sur mortiers (cf. Chapitre C2 partie II-4). A ce stade, il est difficile d'émettre une hypothèse sur cette inversion de tendance vis-à-vis des résultats sur mortier. Cependant, l'effet de dilution du clinker semble être la cause principale du retard de R_c à 1 mois (vis-à-vis du BP30) qui paraît commencer à être rattrapé à long terme.
- La combinaison Laitier/CVSS (béton S20V20 en vert) montre les meilleures R_c de la classe XS1, en étant équivalente au béton BV30 à 1 mois, puis en le surpassant largement à 3 mois avant de se stabiliser. Cette combinaison, d'un point de vue R_c , est bien plus performante que le mélange pouzzolane/CVSS à court comme à long terme, tout en permettant de remplacer 40% de clinker dans le ciment sans avoir nécessité beaucoup d'adjuvant (Figure C3- 2).

On constate donc une cohérence dans ces résultats car le laitier est une addition hydraulique latente activée par le ciment, alors que les cendres et la pouzzolane agissent de la même façon en consommant la portlandite produite par l'hydratation du clinker.

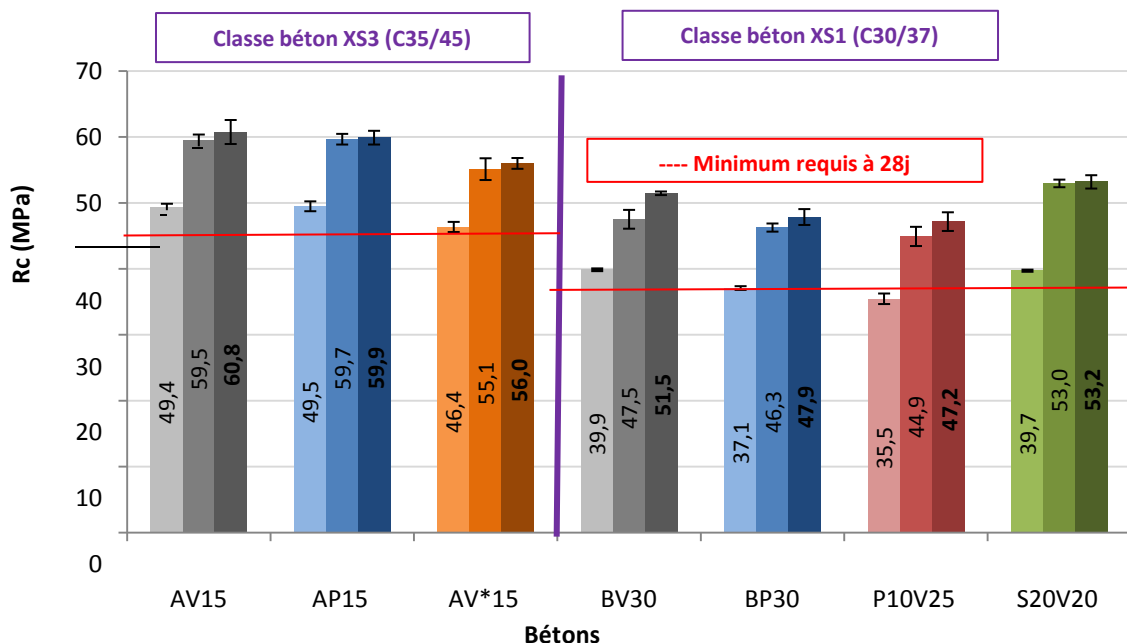


Figure C3- 3 : Résistances en compression après 1, 3 et 10 mois de cure humide

On peut voir que les variations de R_c ne sont pas les mêmes selon les bétons, c'est pourquoi, en complément des résultats de la Figure C3- 3, on peut observer **les évolutions des résistances en compression, ainsi que leurs cinétiques** sur les périodes de 1 à 3 mois et de 3 à 10 mois (visibilité de l'activité pouzzolanique des additions), grâce aux Figure C3- 4 et Figure C3- 5.

- **En comparant directement les CVSS et la pouzzolane** on observe :
 - Des cinétiques d'évolution assez identiques pour les bétons AV15 et AP15 jusqu'à 3 mois. Cependant, au-delà de 3 mois, en comparant les évolutions et les cinétiques, les CVSS semblent avoir une activité alors que ce n'est pas le cas de la pouzzolane, 2,1% de gain de R_c contre 0,4%.
 - Un effet positif, mieux mis en évidence du fait des quantités incorporées (30% au lieu de 15%), sur l'évolution entre 3 et 10 mois comme le montrent la pente du béton BV30 sur la Figure C3- 4 ainsi que le gain de R_c à 8,3%.
- **L'effet des imbrûlés sur la cinétique** est peu marqué au-delà de la première échéance (1 mois) avec des courbes d'évolution de AV15 et AV*15 qui présentent à peu près les mêmes pentes (Figure C3- 4). On peut aussi voir sur la Figure C3- 5 que les différences de gains de R_c de ces bétons sont très faibles.
 Les R_c plus petites de AV*15 s'expliquent donc surtout par une évolution de R_c moins rapide durant les 28 premiers jours de cure et ce ralentissement semble principalement lié à l'eau légèrement en excès dans le béton AV*15 (absorption d'eau plus faible due à l'absence d'imbrûlés initialement contenus dans les CVSS, ce qui entraîne un écart léger du E/C local dans la pâte, alors que les bétons ont été formulés avec le même E_{eff}/C).
- En ce qui concerne **les bétons à base de ciments ternaires**, on constate que :
 - L'apport de laitier (béton S20V20) a un effet positif considérable sur l'évolution de R_c , mais seulement jusqu'à 3 mois, avec la cinétique d'évolution la plus élevée (33,3% de gain entre 1 et 3 mois). En effet, on observe un gain de R_c quasiment nul entre 3 et 10 mois (0,4%), là où tous les autres bétons contenant des CVSS montrent une évolution positive. Il est probable que le laitier consomme toute la portlandite nécessaire aux réactions pouzzolaniques des CVSS durant cette période, ne permettant pas aux cendres de prendre le relais ensuite.
 On peut aussi noter que le béton S20V20 atteint la même R_c que le béton BV30 à 28 jours, alors qu'il a 10% de clinker en moins. L'activité du laitier semble donc commencer assez rapidement, ce qui justifierait l'arrêt de l'évolution de R_c du béton S20V20 dès 3 mois.
 - En observant les pentes de la courbe d'évolution du béton P10V25 sur la Figure C3- 4, ainsi que les gains de R_c sur la Figure C3- 5, on est en accord avec les résultats obtenus en comparant les bétons BV30 et BP30. En effet, on a d'une part une meilleure évolution de R_c que le béton BV30, entre 1 et 3 mois, que l'on pourrait attribuer à la présence de la pouzzolane et d'autre part, une meilleure évolution de R_c que le béton BP30 entre 3 et 10 mois, qui peut être octroyée aux CVSS.

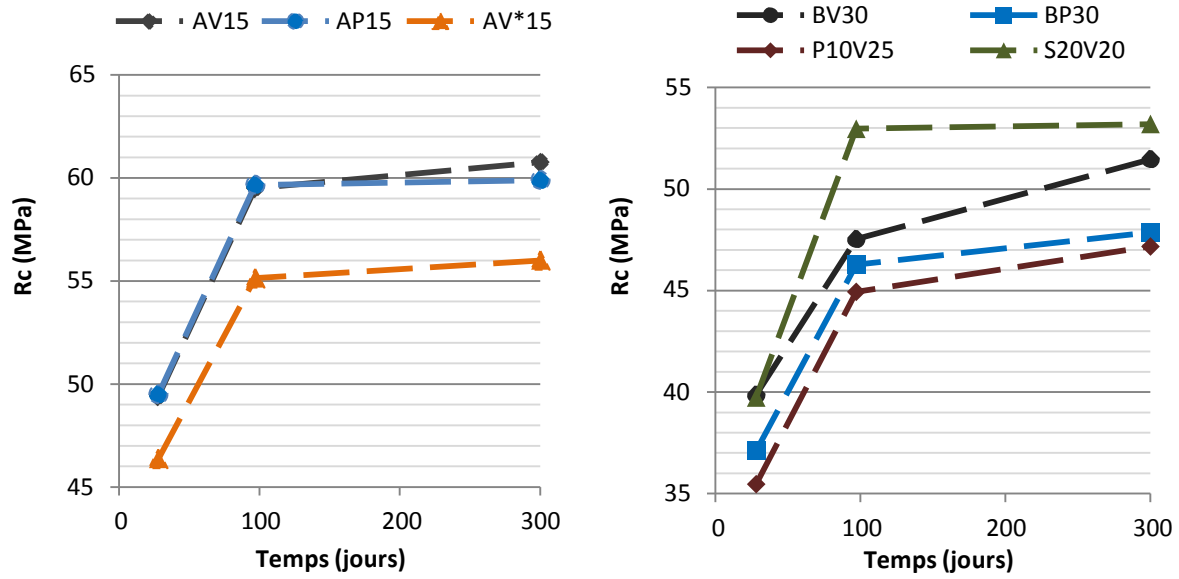


Figure C3- 4 : Evolution des résistances en compression en fonction du temps entre 1 et 10 mois

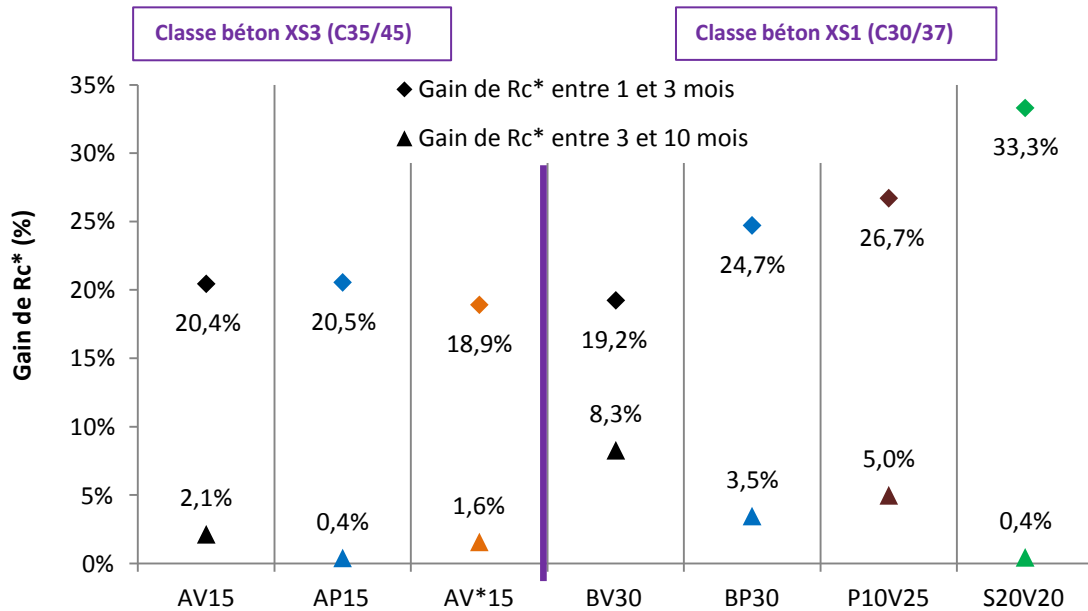


Figure C3- 5 : Gain de R_c (*) illustrant les cinétiques d'évolution de 1 à 3 mois, ainsi que de 3 à 10 mois

(*) Gain de $R_c = [R_c(Y) - R_c(X)] / R_c(X)$ sur période allant de l'échéance X à l'échéance Y,

IV. Réseaux poreux des différentes formulations

IV.1. Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau est directement liée à la composition du béton et à sa formulation, notamment le rapport E/C. Elle nous donne donc une idée de la caractéristique intrinsèque du réseau poreux des bétons. La Figure C3- 6 présente les résultats de porosité à l'eau après 1 et 3 mois de cure humide, avec, représenté par des traits rouges, les valeurs limites pour les classes de durabilité potentielle « Faible (F) » et « Très Faible (TF) » selon les critères du guide de la durabilité de l'AFGC AFREM [2004]. On constate que :

- Selon les critères de l'AFGC APREM, les bétons de classe XS1, avec des porosités après 1 et 3 mois de cure supérieures à 16%, sont tous placés dans la gamme « Durabilité potentielle Très Faible ». Les bétons de classe XS3, avec des porosités comprises entre 14% et 16%, se situent dans la gamme de « Durabilité potentielle Faible ». Les porosités des bétons d'une même classe sont équivalentes, donc les CVSS n'entraînent ni détérioration, ni amélioration de cet indicateur par rapport à la pouzzolane couramment utilisée.
- Les porosités à 1 mois sont peu réduites après 2 mois de cure supplémentaires. Les réductions de porosités, que l'on peut voir sur la Figure C3- 7, sont toutes inférieures à 1%, à l'exception du béton AP15 dont la valeur à 1 mois est très probablement due à une erreur d'expérimentation ou à des éprouvettes de mauvaise qualité.
- Les variations de plastifiants (de type polycarboxylate) et leur excès dans les bétons BV30 et P10V25 (cf. Partie 0 Figure C3- 2), n'ont pas eu de conséquences sur la porosité.
- Les absorptions d'eau des additions semblent avoir un effet négligeable sur la porosité à l'eau, malgré les différences engendrées à l'état frais (cf. partie II. .

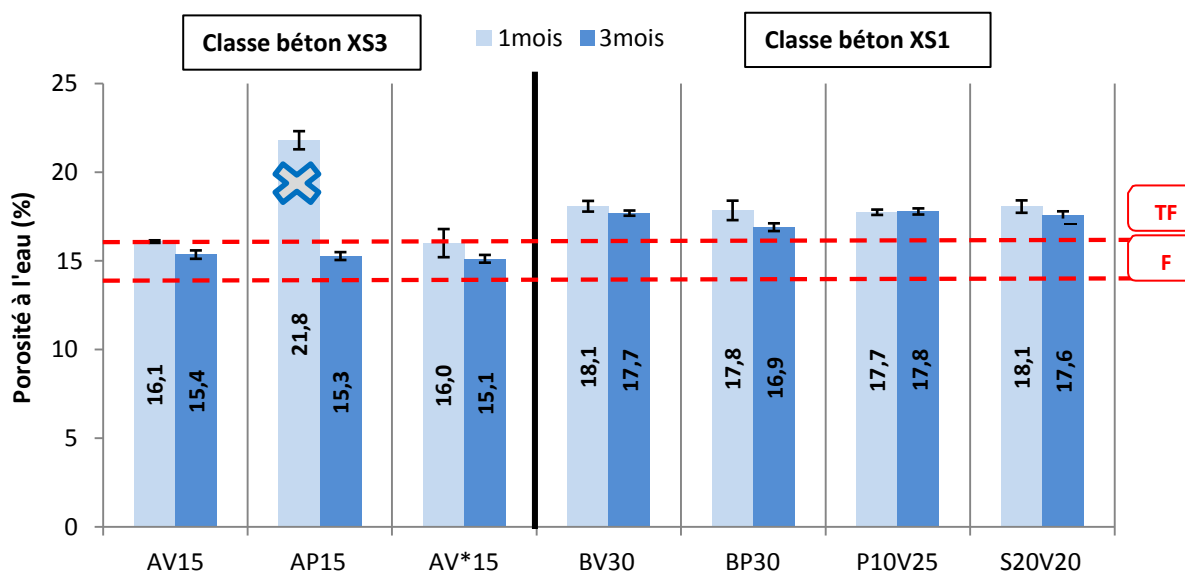


Figure C3- 6 : Porosités à l'eau après 1 et 3 mois de cure (F / TF: limite de durabilité considérée comme Faible / Très faible selon le guide de durabilité AFGC APREM [2004])



Figure C3- 7 : évolution de la porosité entre 1 et 3 mois (= porosité 3mois - porosité 1mois)

Au vu de ces analyses, il est difficile de faire une corrélation avec les résultats à l'état frais et les résistances en compression, notamment la baisse de R_c observée pour le béton AV*15. Les essais de perméabilité à l'air et de porosimétrie au mercure constituent donc un bon complément pour la vérification de cette hypothèse. On peut néanmoins retenir que ni les CVSS en comparaison avec la pouzzolane naturelle, ni l'absence d'imbrûlés ne présentent une tendance à augmenter la porosité à l'eau.

IV.2. Perméabilité à l'air

La mesure de la perméabilité à l'air dépend de la pression d'essai appliquée et du taux de saturation de l'éprouvette. Pour caractériser un matériau indépendamment du premier facteur, il est nécessaire d'utiliser une caractéristique appelée perméabilité intrinsèque. Cette grandeur correspond à l'ordonnée à l'origine de la courbe représentant la perméabilité en fonction de l'inverse de la pression d'essai (cf. illustration au Chapitre B-1). Pour s'affranchir du deuxième facteur (taux de saturation), il faut évaluer cette caractéristique pour un matériau sec, ce qui conduit à étudier la « perméabilité intrinsèque sèche » de chaque composition. Cet état de saturation du matériau n'est pas représentatif de la réalité (et donne des perméabilités plus importantes), mais permet d'étudier une propriété intrinsèque du béton et de la comparer pour différentes formulations.

Les valeurs moyennes de perméabilité apparente (K_a) à 2 Bars sont données à la Figure C3- 8, qui permet aussi de situer les bétons en termes de « Durabilité potentielle » selon le guide de l'AFGC AFREM [2004]. Les résultats de perméabilités apparentes (K_a), obtenus sur chaque éprouvette (3 éprouvettes testées par formulation) pour des pressions de 1, 2, 3 et 4 Bars, sont donnés en Annexes C3. La Figure C3- 9 présente les perméabilités à l'air intrinsèques (K_{int}) moyennes des bétons.

Les résultats présentés permettent les observations suivantes :

- Les perméabilités à l'air des bétons de classe XS1 sont légèrement plus élevées que celle des bétons XS3, mais le coefficient Ka (à une pression de 2 Bars) est compris entre 3 et 10 ($\times 10^{-16} \text{ m}^2$) pour l'ensemble des formulations, ce qui leur confère une durabilité potentielle « Faible » selon l'AFGC. Cela pourrait s'expliquer par le rapport E/C élevé dans formulations, qui pourrait être réduit pour améliorer la durabilité.
- En considérant les écarts-types et la variabilité de ce type d'essai, les bétons à 15% de remplacement du clinker (Classe XS3) ont des coefficients Ka équivalents. Il en est de même pour les bétons à 30 et 35% d'ajout.
- Le béton S20V20 (40% de remplacement) présente la perméabilité apparente la plus élevée, à la limite de la classe de « Durabilité potentielle Très Faible ». Ce béton a une perméabilité intrinsèque presque 2 fois plus élevée que celle de l'AV15.

Ces résultats montrent principalement que :

- Pour une utilisation dans des ciments composés, les CVSS ne détériorent pas la perméabilité à l'air des bétons en comparaison avec la pouzzolane (à 15 et 30%).
- Les imbrûlés n'ont pas eu d'effet significatif sur la perméabilité des bétons à 15% de remplacement.
- Il ne semble pas y avoir d'effets notables sur la tortuosité ou l'interconnectivité du réseau poreux induite par les cendres.

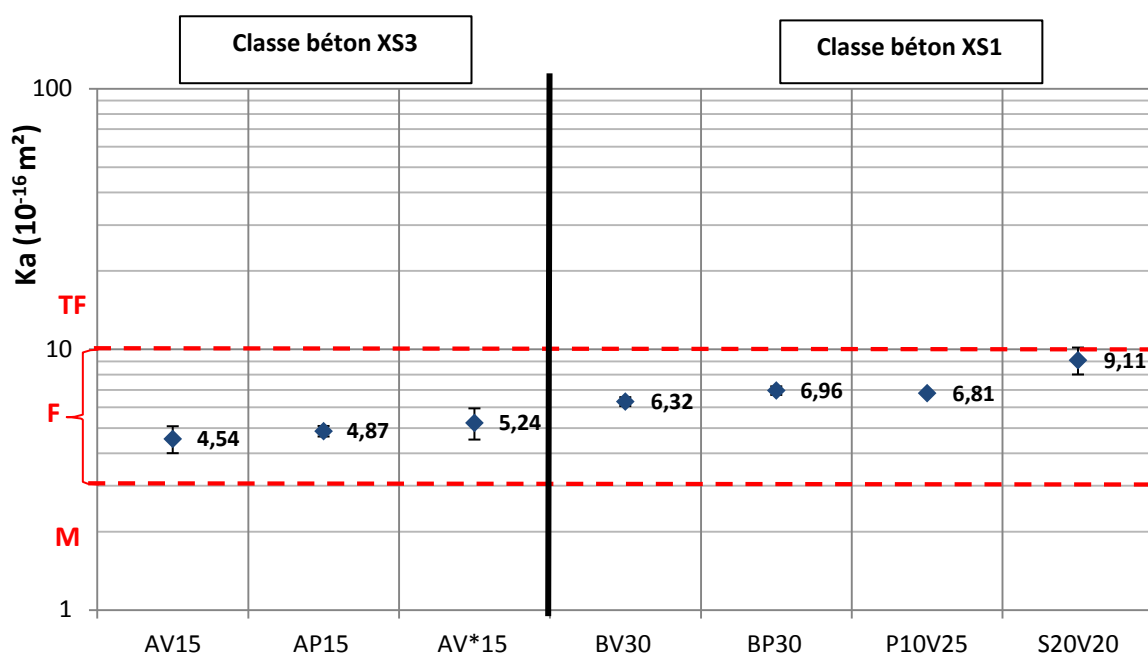


Figure C3- 8 : Valeurs moyennes de perméabilité apparente, à une pression de 2 Bars, après 3 mois de cure humide suivi d'un étuvage à 105°C

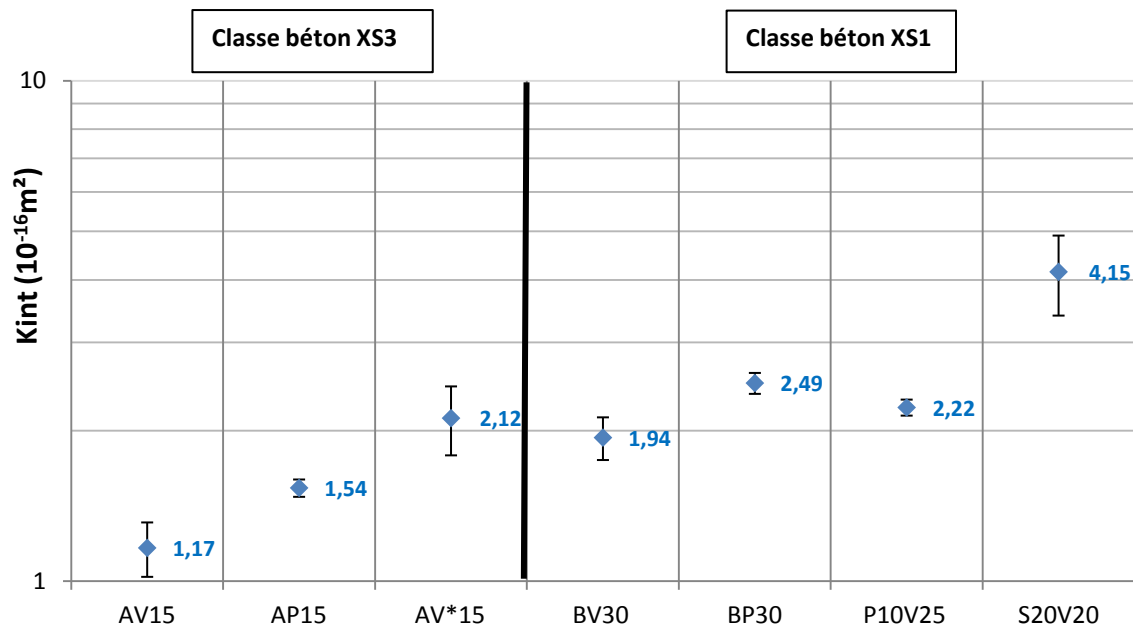


Figure C3- 9 : Valeurs moyennes de perméabilité intrinsèque après 3 mois de cure humide suivi d'un étuvage à 105°C

IV.3. Porosimétrie au mercure sur les bétons de classe XS3

Le réseau poreux a des caractéristiques qui, vis-à-vis de la durabilité, dépendent surtout de l'arrangement des pores, de leurs tailles ou de la tortuosité, plutôt que de la valeur globale de la porosité. C'est dans ce sens que nous avons procédé, sur les bétons de classe XS3, à des essais de porosimétrie mercure. Les mesures ont été faites sur des morceaux de béton dont les granulats ont préalablement été retirés (cf. chapitre B-2), plutôt que sur des pâtes de ciment, afin de vérifier que l'on a bien une différence de porosité significative entre les bétons AV15, AP15 et AV*15, contrairement aux résultats obtenus avec l'essai de porosité à l'eau ou la perméabilité à l'air.

La Figure C3- 10 présente les distributions cumulées volumétriques des bétons AV15, AP15 et AV*15 en fonction de la taille des pores infiltrés par le mercure. Tout d'abord, il faut retenir que l'instrumentation ne nous permet pas d'observer les proportions de pores inférieurs à 7 nm car la pression utilisée n'est pas suffisante. Cependant, à une pression trop élevée, le résultat peut être biaisé car le mercure créerait des fissures nous faisant mesurer des pores non propres à la matrice mais dus à l'instrumentation et aux réglages.

Les résultats obtenus nous permettent d'observer que :

- Les CVSS, en comparaison avec la pouzzolane, réduisent le volume total de pores introduits par le mercure et de ce fait la porosité accessible des bétons.
- L'absence d'imbrûlés a augmenté la porosité accessible du béton AV*15, la rendant supérieure à celle du béton AP15.

Ces résultats semblent être directement liés à la demande en eau des additions, en accord avec les résultats obtenus à l'état frais et ceux de résistances en compression (cf. Partie II et Partie III). On constate en effet que les porosités accessibles sont décroissantes dans l'ordre : $AV*15 > AP15 > AV15$.

Les répartitions volumétriques de mercure injecté en fonction des diamètres de pores sont données par la Figure C3- 11. On y remarque que les 3 bétons ont une répartition monomodale dans la même gamme de pores. Ces répartitions nous ont permis de déterminer les diamètres moyens poraux donnés au Tableau C3- 6. On retrouve, en accord avec les résultats à l'état frais et les résistances en compression, que les porosités accessibles sont décroissantes, dans l'ordre : $AV*15 > AP15 > AV15$. On note aussi un effet opposé des cendres, qui semblent avoir tendance à augmenter le diamètre moyen des pores du béton à 15%. D'après la littérature, la réduction du diamètre des pores peut être attribuée à un meilleur développement des hydrates grâce aux réactions pouzzolaniques, cependant les résultats obtenus (entre 40 et 50 nm) sont dans le même ordre de grandeur. C'est pourquoi les résultats obtenus ont été essentiellement reliés aux demandes en eau des additions.

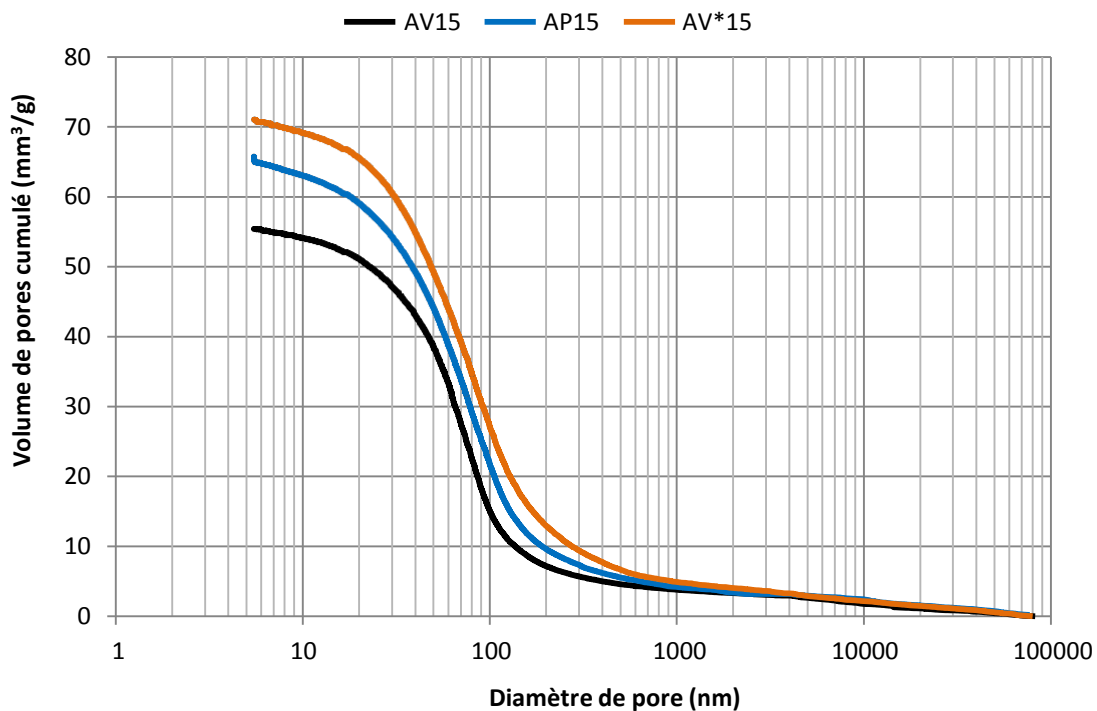


Figure C3- 10 : Distributions cumulées des bétons AV15, AP15 et AV*15 en fonction du diamètre (en nm), après 3 mois de cure puis séchage à 105°C par porosimétrie au mercure

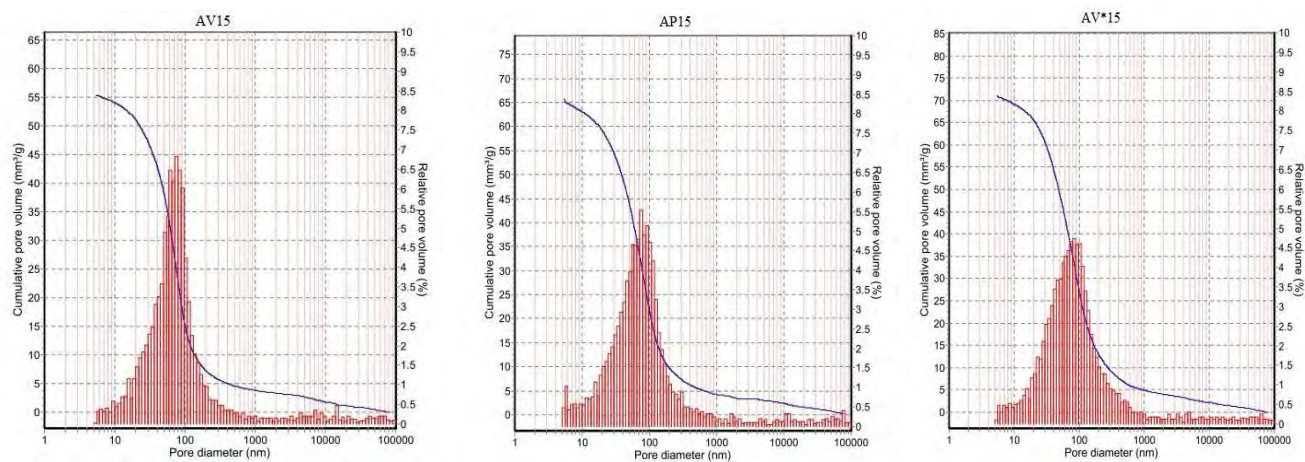


Figure C3- 11 : Distributions porales volumétriques des bétons AV15, AP15 et AV*15 en fonction du diamètre (en nm), après 3 mois de cure puis séchage à 105°C par porosimétrie au mercure

Tableau C3- 6 : Porosité accessible et diamètre moyen des pores obtenus par intrusion du mercure sur les bétons AV15, AP15 et AV*15 après 3 mois de cure humide puis séchage à 105°C

Bétons	AV15	AP15	AV*15
Porosité accessible (en % volumique)	13,3	15,1	16,9
Diamètre moyen des pores (nm)	47,6	42,3	49,1

IV.4. Bilan sur le réseau poreux des bétons formulés

Le Tableau C3- 7 et la Figure C3- 12 reprennent les valeurs obtenues sur le réseau poreux des bétons formulés. On constate des porosités à l'eau équivalentes pour une même classe de béton alors que pour la perméabilité à l'air il n'y a pas d'effet marqué de la quantité d'addition et que seul le béton S20V20 sort du rang. Il n'y a donc pas d'avantage, du point de vue du réseau poreux, à mixer pouzzolane et cendres ou à utiliser du laitier en remplacement de ciment. La porosimétrie au mercure a permis de discriminer les bétons avec 15% d'addition, elle a montré notamment que la demande en eau des additions a eu un effet non négligeable sur la porosité accessible car il n'a pas été constaté un affinement du réseau poreux, les répartitions en tailles de pores étant du même ordre de grandeur.

L'analyse des résultats obtenus confirme donc :

- L'intérêt à augmenter la quantité d'adjuvant et limiter la quantité d'eau de gâchage notamment pour une utilisation des CVSS en l'état. Sinon, à utiliser la cendre sans imbrûlés pour limiter la quantité d'eau et d'adjuvant, améliorant ainsi la durabilité des bétons formulés.
- La possibilité que les différences de résistance en compression, pour les bétons de classe XS3, soient dues à la demande en eau des additions et la porosité qu'elle induit.

Tableau C3- 7 : Résultats de porosités à l'eau, perméabilité intrinsèque et porosité accessible au mercure après 3 mois de cure

Bétons	AV15	AP15	AV*15	BV30	BP30	P10V25	S20V20
Porosité à l'eau 3 mois (% massique)	15,4	15,3	15,1	17,7	16,9	17,8	17,6
Perm. intrinsèque 3 mois (10^{-16} m^2)	1,17	1,54	2,12	1,94	2,49	2,22	4,15
Porosité accessible au mercure (% vol.)	13,3	15,1	16,9	-	-	-	-

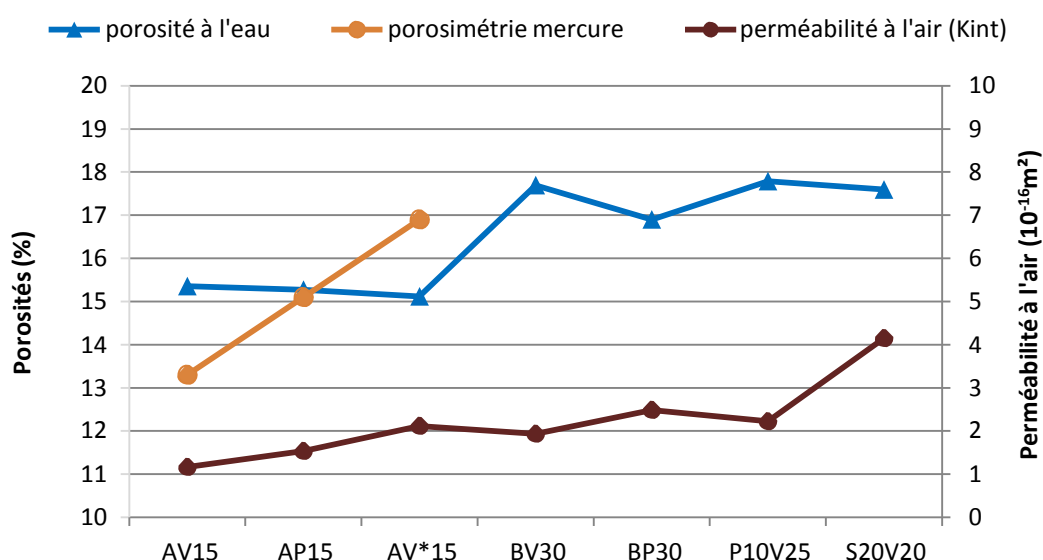


Figure C3- 12 : Tendances de porosités à l'eau et de perméabilités à l'air après 3 mois de cure puis séchage à 105°C

V. Diffusion des chlorures

La diffusion des ions chlorures est considérée comme un indicateur majeur de la durabilité des bétons. Sa mesure est indispensable dans la perspective de la prédiction de la durée de vie d'ouvrages en béton armé. Il est bien connu que les ions chlorures, lorsqu'ils sont à proximité des aciers, entraîne le processus de dépassement, puis de corrosion. La détermination du coefficient de diffusion des ions chlorures de nos formulations de béton a été réalisée au moyen d'un essai de migration selon le protocole de la norme NT BUILT 192 (cf. chapitre B-2 : Méthodes). Nous précisons que cet essai (comme tous les essais de migration/diffusion) peut entraîner une dispersion importante des résultats, inhérente à l'essai lui-même, mais également en lien avec le pré-conditionnement des éprouvettes [Aït-Mokhtar et al (2013)]. C'est pourquoi il convient de rester prudent lors des analyses et comparaisons entre les mélanges.

V.1. Résultats des mesures des coefficients de diffusion

La Figure C3- 13 présente les coefficients de diffusion (apparents par migration) obtenus lors des essais, avec en rouge les limites définies par le guide de Durabilité potentielle de l'AFGC AFREM [2004]. Les principales observations sont les suivantes :

- Tous les bétons formulés se situent dans la gamme de « Durabilité potentielle Faible », avec des coefficients de diffusion apparents (par migration) compris entre 10 et 50 ($\times 10^{-12}$ m²/s). Cela peut s'expliquer par le rapport E/C élevé de nos formulations qui pourrait être réduit pour améliorer la durabilité.
- Les bétons à 15% d'ajout présentent des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur, sans évolution notable entre 1 et 3 mois (l'action pouzzolanique sur les Cl⁻ semble donc avoir eu lieu assez tôt). A ce taux d'utilisation, on peut difficilement distinguer des effets marqués entre les CVSS et la pouzzolane, si ce n'est une tendance de la CVSS sans imbrulés à réduire légèrement le coefficient de diffusion. Cela pourrait être dû au fait que le mélange AV*15 contient plus de matière réactive (et piège donc plus de Cl⁻), puisque les imbrulés de la cendre ont été retirés.
- Les bétons à 30% et 35% d'ajout (BV30, BP30 et P10V25) mènent également à des coefficients semblables entre eux (excepté pour le béton avec laitier, traité plus loin), les écarts entre CVSS et pouzzolane demeurant négligeables, particulièrement à 3 mois. Contrairement aux bétons à 15%, on note une amélioration non négligeable entre 1 et 3 mois de cure, ce qui est probablement lié à une action prolongée des matériaux pouzzolaniques, certainement due à leur présence en plus grande quantité. On remarque d'ailleurs qu'à 3 mois, les coefficients de diffusion des bétons à 30% et plus d'ajout s'approchent de ceux à 15%, alors qu'ils étaient significativement plus élevés à 1 mois.
- La différence de comportement du béton S20V20 (mélange CVSS/Laitier) est notable, puisque la valeur du coefficient de diffusion est la plus faible (dès 1 mois) de toutes celles qui ont été mesurées et ce, malgré le fort taux de remplacement du clinker (40%). A trois mois, ce béton se rapproche d'ailleurs de la classe de « Durabilité

potentielle Moyenne » [AFGC AFREM (2004)]. Cela met en évidence le rôle du laitier de hauts-fourneaux à améliorer fortement le comportement des bétons face aux agressions de type pénétration des chlorures [Cyr M. (2013)].

L'analyse de ces résultats de diffusion des chlorures montre donc que la CVSS mène à des comportements équivalents à ceux de la pouzzolane, dans le cas où la cendre est destinée à être utilisée en remplacement simple de la pouzzolane dans les ciments actuellement fabriqués à La Réunion.

Les résultats montrent également qu'il pourrait y avoir un intérêt :

- soit à éliminer les imbrulés,
- soit à coupler la cendre à du laitier.

Le couple cendre traitée-laitier, non testé dans cette étude, pourrait être une option intéressante pour limiter la progression des chlorures.

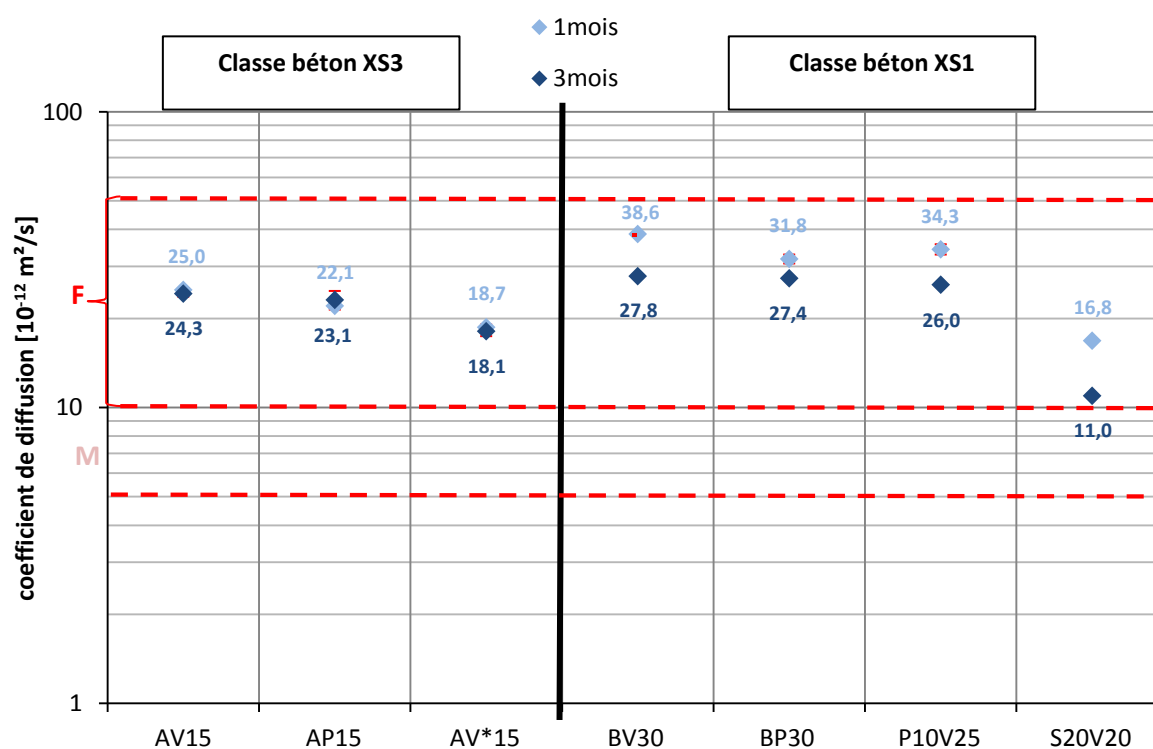


Figure C3- 13 : Coefficients de diffusion des ions Cl- après 1 et 3 mois de cure humide

V.2. Mécanismes responsables des variations du coefficient de diffusion

La résistance à la diffusion des ions chlorures est principalement due au réseau poreux du béton et à des phénomènes de captage des ions Cl^- par la matrice.

V.2.1. Porosité du béton vs diffusion

L'amélioration de la diffusivité du béton est liée à sa capacité à empêcher la migration des ions chlorures et elle est généralement en corrélation avec la porosité du béton, par l'intermédiaire de la tortuosité et de la connectivité du réseau poreux. Le lien entre diffusion et système poreux est notamment illustré par la mise en relation entre les coefficients de diffusion avec la résistance en compression et la porosité accessible à l'eau, comme l'illustrent la Figure C3- 14 et la Figure C3- 15. On remarque des tendances selon lesquelles il y a une augmentation du coefficient de diffusion avec la baisse de résistance en compression et l'augmentation de porosité à l'eau.

Seuls les mélanges avec laitier et cendres sortent de la tendance lors de la mise en relation du coefficient de diffusion des chlorures et de la porosité accessible à l'eau. Cela montre qu'un 2^e paramètre doit être pris en compte pour expliquer l'amélioration du comportement face aux chlorures.

V.2.2. Piégeage des Cl^- vs diffusion

Il est reconnu dans la littérature [Cyr (2013)] que les liants contenant des pouzzolanes naturelles ou artificielles (comme les CVSS ou le laitier) ont une plus grande capacité à piéger les ions chlorures dans leur réseau. En effet, lors de la migration, les Cl^- pénètrent par le réseau poreux et une partie de ces ions est physiquement adsorbée sur les C-S-H, ou chimiquement lié sous forme de chloroaluminates de calcium, en particulier le monochloroaluminate de calcium hydraté, ou sel de Friedel ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). La progression de ces ions est alors freinée, ce qui se traduit par une baisse du coefficient de diffusion. La meilleure capacité du béton contenant du laitier (S20V20) à retenir les chlorures a tendance à s'expliquer par un meilleur piégeage des Cl^- dans cette matrice.

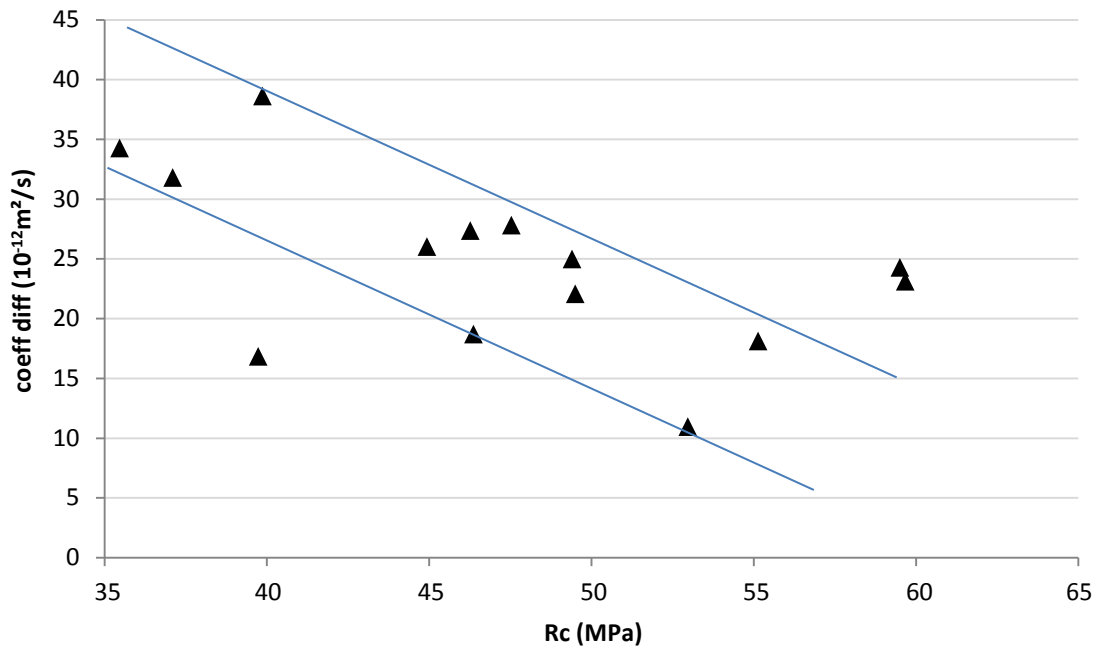


Figure C3- 14 : Réductions des coefficients de diffusion liées à l'activité pouzzolanique des additions entre 1 et 3 mois de cure humide

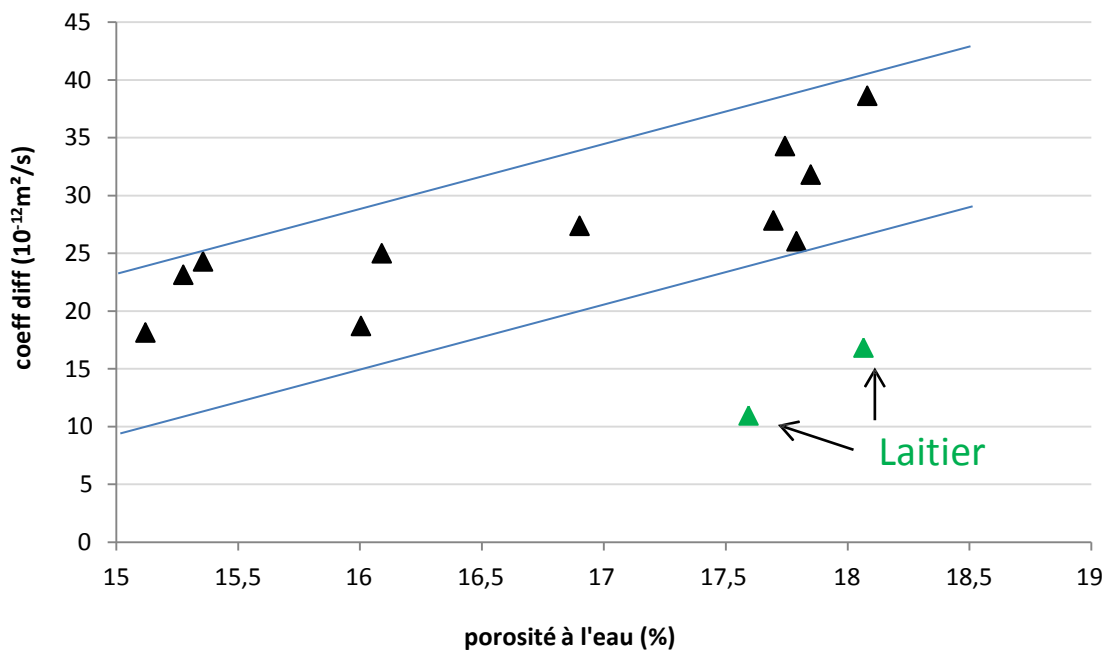


Figure C3- 15 : Relation entre coefficient de diffusion des chlorures et porosité accessible à l'eau

VI. Carbonatation accélérée

Les additions pouzzolaniques comme les cendres volantes ou les pouzzolanes naturelles sont généralement connues pour avoir un effet néfaste sur la carbonatation car la réaction pouzzolanique réduit la réserve de portlandite, souvent nécessaire au ralentissement de la progression du CO_2 dans la matrice [Baroghel-Bouny et al (2004)]. Contrairement aux paramètres de durabilité présentés précédemment, les résultats obtenus en carbonatation accélérée ne sont pas associés à une classe de durabilité car la pertinence des essais de carbonatation accélérée ne fait pas consensus. L'intérêt de cette partie est donc essentiellement de pouvoir comparer les effets des CVSS vis-à-vis de la pouzzolane, d'observer l'effet des combinaisons dans les ciments ternaires utilisés et de voir le rôle des imbrûlés sur la carbonatation accélérée des bétons coulés.

La démarche adoptée est d'abord de présenter les résultats de profondeur carbonatée et les cinétiques de carbonatation associées, ensuite nous aborderons les mécanismes responsables des différences observées.

VI.1. Résultats des essais de carbonatation

VI.1.1. Mesure des profondeurs de carbonatation

La Figure C3- 16 donne les profondeurs de carbonatation, après 3 mois de cure, à 14, 28, 56 et 90 jours d'immersion dans une atmosphère à 4% de CO_2 . On y observe les tendances suivantes :

- Les bétons à 30% de remplacement et plus présentent des profondeurs de carbonatation plus élevées que celles des bétons à 15%.
- A 15% de remplacement, on ne constate pas d'effet notable du type d'addition. En considérant les écarts types, on retrouve des profondeurs de carbonatation du même ordre, à l'exception du béton AV15 qui est le moins carbonaté à 14 jours.
- A 30% de remplacement, les profondeurs de carbonatation sont aussi dans le même ordre de grandeur, cependant on constate un effet plus marqué des additions pouzzolaniques, notamment à cause de leur quantité plus importante. Dès 56 jours, le béton P10V25 présente une différence significative de carbonatation, puis à 90 jours, le BV30 sort aussi du lot. Ce résultat montre une tendance des CVSS à augmenter la carbonatation par rapport à la pouzzolane.
- L'apport du laitier permet de remplacer jusqu'à 40% de clinker en gardant les mêmes performances que le BP30.

Ces observations nous permettent de retenir principalement que :

- les CVSS ont une légère tendance à détériorer la résistance à la carbonatation face à la pouzzolane naturelle. Cependant cette tendance n'est pas observable à 15% de remplacement.

- Les imbrûlés ne semblent a priori pas avoir d'effet sur la carbonatation mais, à ce taux d'incorporation, il est difficile de garantir cette observation.

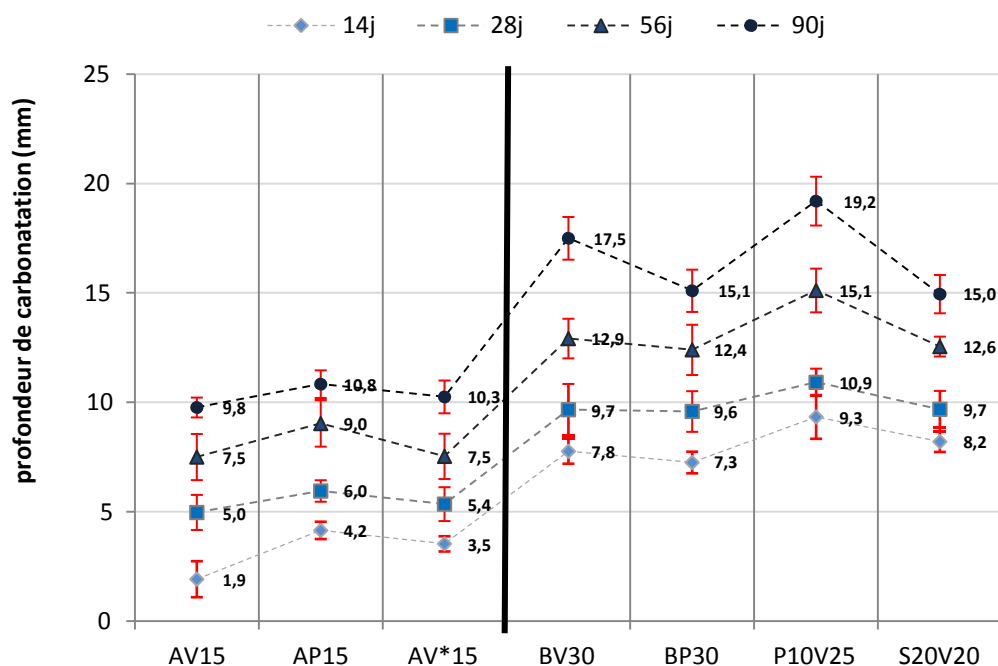


Figure C3- 16 : Profondeur de carbonatation après 3 mois de cure suivis d'une immersion dans une atmosphère à 4% de CO₂ durant 14, 28, 56 et 90 jours

VI.1.2. Cinétiques de carbonatation des bétons formulés

Les courbes de la Figure C3- 17 montrent les évolutions de profondeurs de carbonatation en fonction du temps passé dans l'enceinte, pour les bétons de classe XS3. La Figure C3- 18 présentent celles des bétons XS1. Ces courbes nous permettent de déduire, par régression linéaire, les cinétiques de carbonatation qui reportées au Tableau C3- 8. On note que les cinétiques des bétons à 15% de remplacement sont du même ordre de grandeur (différence de 0,19 entre CVSS et pouzzolane en faveur des cendres), il en est de même à 30% de remplacement par des CVSS ou de la pouzzolane (avec une différence inversée de 0,15 en faveur de la pouzzolane cette fois-ci). On note aussi que le laitier a un rôle plutôt positif sur la cinétique de carbonatation lorsqu'il est combiné aux CVSS pour le béton S20V20 (en comparaison avec la pouzzolane notamment : S20V20 vs P10V25).

Tableau C3- 8 : Cinétiques de carbonatation des bétons après mise sous enceinte à 4% de CO₂

Béton	AV15	AP15	AV*15	BV30	BP30	P10V25	S20V20
Cinétique de carbonatation (mm / j ^{1/2})	0,97	1,16	1,04	1,82	1,67	2,06	1,69

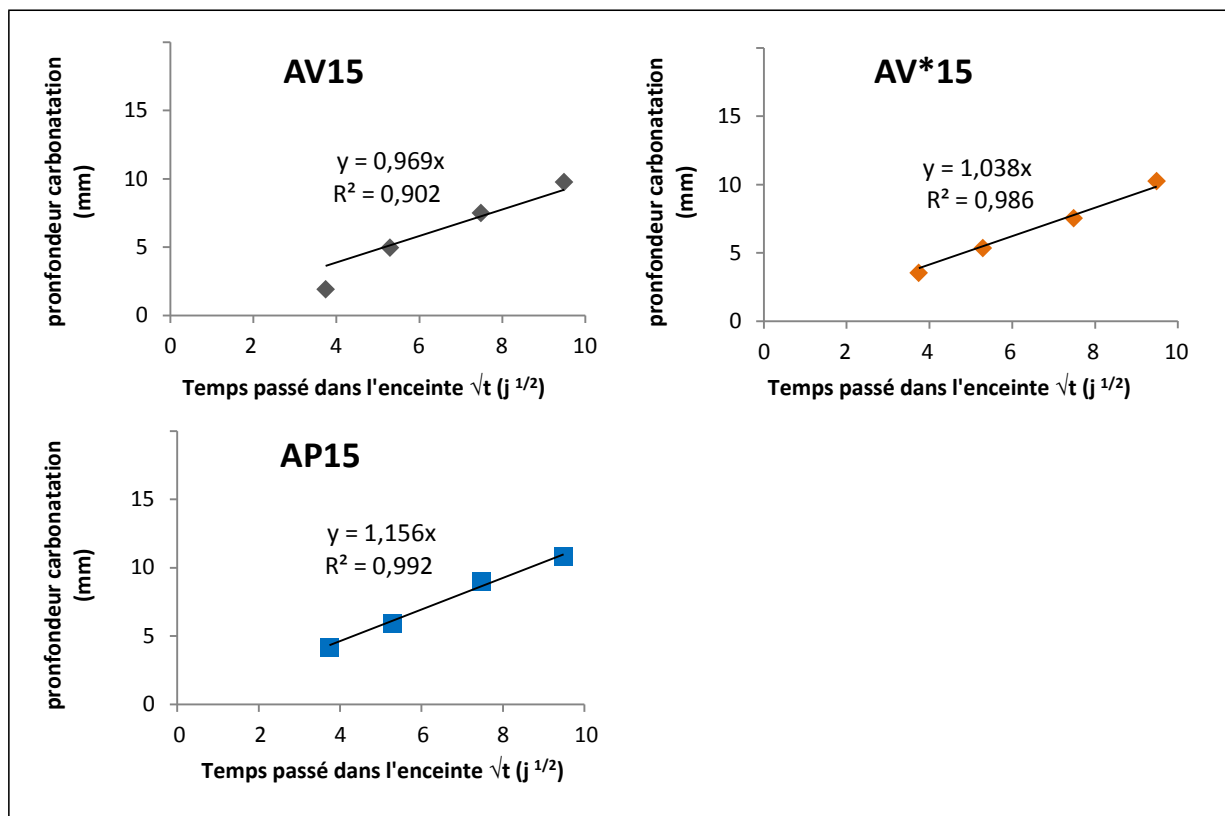


Figure C3- 17 : Evolution des profondeurs de carbonatation sur les bétons XS3

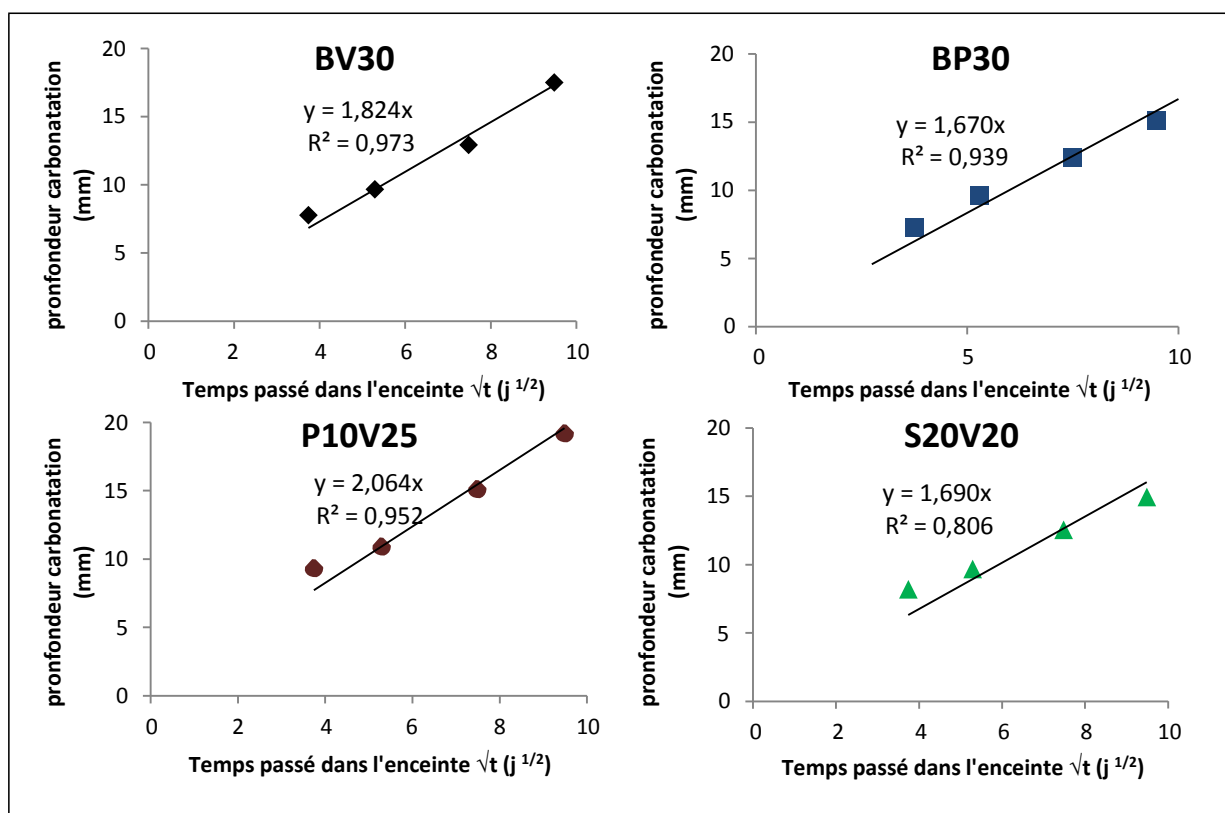


Figure C3- 18: Evolution des profondeurs de carbonatation sur les bétons XS1

VI.2. Mécanismes responsables des variations de carbonatation

Pour interpréter les résultats obtenus, rappelons que la carbonatation est influencée par deux principaux facteurs. D'une part le dioxyde de carbone doit pénétrer dans le béton par la porosité ouverte. Plus cette porosité est faible et la taille des pores réduite, plus la diffusion et la pénétration du CO_2 seront difficiles, et plus la profondeur de carbonatation sera limitée dans le temps. D'autre part, la carbonatation est une réaction chimique principalement entre l'hydroxyde de calcium et les ions carbonates. Ainsi, la diminution de la teneur en portlandite dans le matériau (cas des bétons qui contiennent des cendres ou pouzzolanes car la portlandite est consommée par les réactions pouzzolaniques), ne permet pas de ralentir l'avancée du front de carbonatation.

La Figure C3- 19 met en relation les cinétiques de carbonatation avec les différents paramètres de durabilité analysés (résistance en compression, porosité à l'eau, perméabilité à l'air, et diffusion des ions chlorures). Après 3 mois de cure, on peut constater que les paramètres qui montrent les plus fortes tendances dans nos formulations sont la résistance en compression (compacité du béton) et la porosité à l'eau.

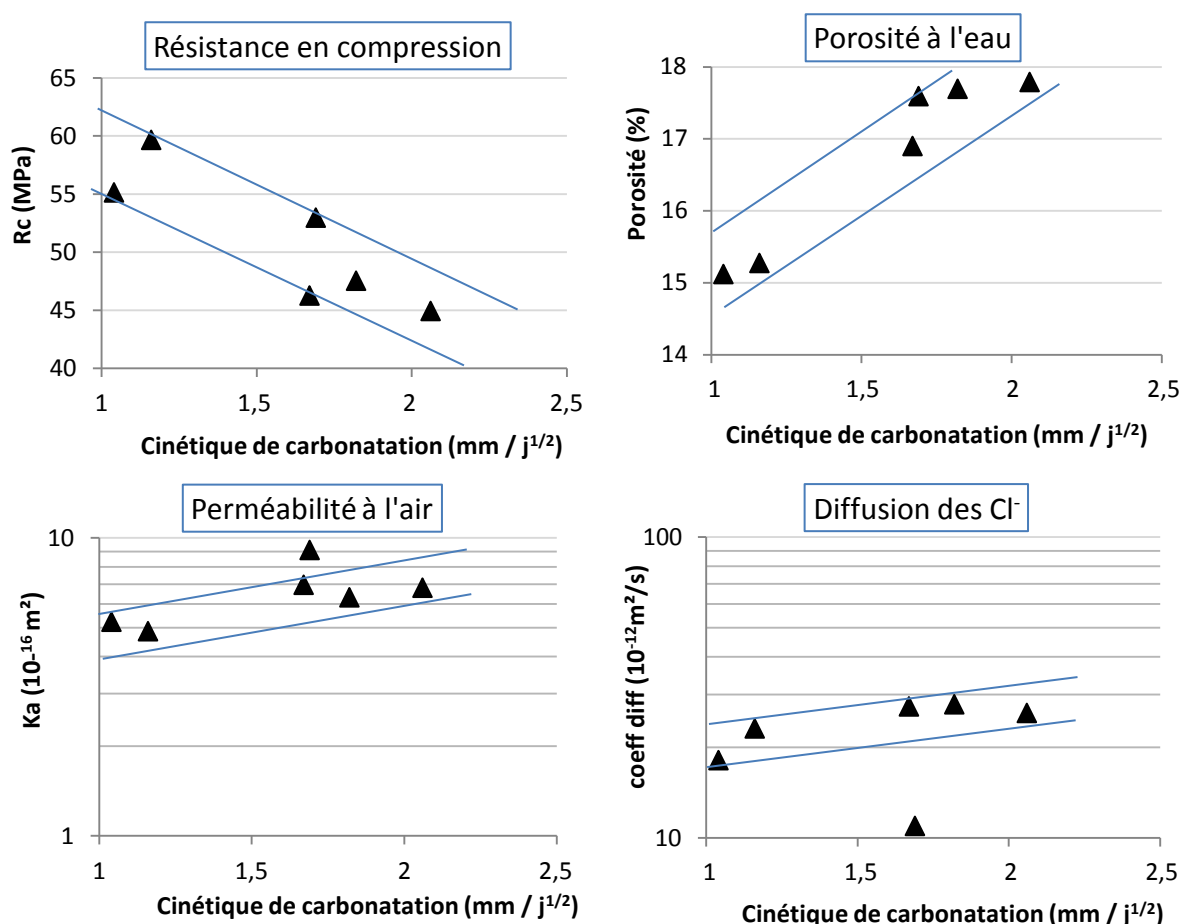


Figure C3- 19 : Relation entre cinétique de carbonatation accélérée (4% CO_2) et les autres paramètres de durabilité mesurés (porosité à l'eau, perméabilité à l'air, diffusion des Cl^- et résistance en compression) à 3 mois

VI.2.1. Réseau poreux versus profondeur de carbonatation

Le lien entre les évolutions de profondeurs de carbonatation et le réseau poreux est illustré par la Figure C3- 20 et la Figure C3- 21. Au vu des résultats obtenus, on ne peut pas faire de corrélation directe avec la carbonatation, cependant ces graphiques permettent de confirmer que l'augmentation de la porosité à l'eau a bien une tendance à augmenter la carbonatation des bétons. L'augmentation des résistances, qui est fortement liée à la compacité des bétons, a une plus forte tendance à diminuer la pénétration du gaz carbonique.

Les résultats qui sortent de la tendance nous montrent qu'un autre paramètre doit être pris en compte pour expliquer les différences de comportement face au CO_2 .

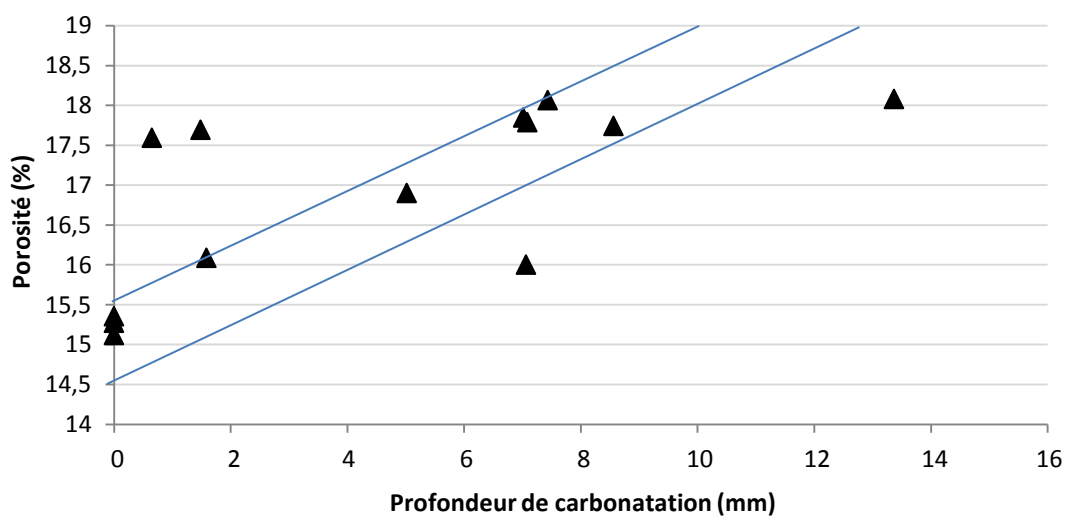


Figure C3- 20 : Lien entre porosité à l'eau et pénétration du CO_2

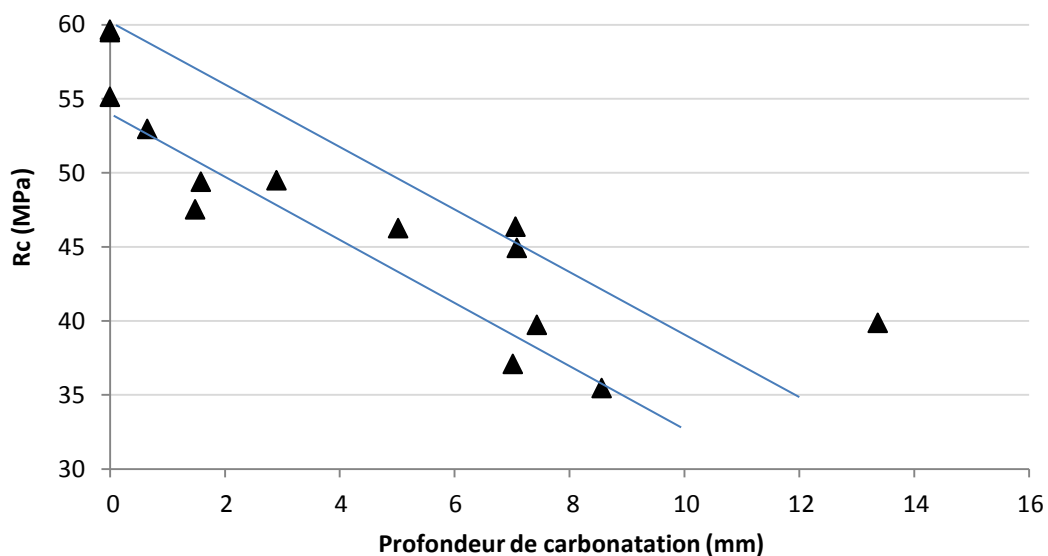


Figure C3- 21 : Lien entre résistance en compression et pénétration du CO_2

VI.2.2. Consommation de portlandite versus profondeur de carbonatation

La carbonatation est une réaction chimique entre l'hydroxyde de calcium et le dioxyde de carbone. Ainsi plus la teneur en Portlandite sera faible dans le matériau (cas des bétons qui contiennent des pouzzolanes naturelles ou des cendres volantes de charbon puisque la Portlandite est consommée lors des réactions pouzzolaniques), plus le front de carbonatation avancera rapidement.

La mesure de teneur en portlandite n'a pas pu être faite durant cette étude, ce qui nous aurait permis de faire un lien direct avec la carbonatation de nos formulations de béton. Cependant, les résultats de résistance en compression en fonction du temps (Figure C3- 4 et Figure C3- 5) avaient montré des évolutions différentes selon le ciment utilisé pour la formulation, on avait ainsi constaté que les bétons contenant des CVSS semblent avoir une activité pouzzolanique entre 3 et 10 mois plus marquée que ceux avec pouzzolane et que le laitier avait consommé la portlandite assez rapidement, ne permettant pas de réaction pouzzolanique après 3 mois.

Ces résultats pourraient donc justifier des pénétrations de CO_2 qui n'augmentent pas avec la compacité des bétons formulés, notamment pour le BV30 qui présente une meilleure résistance en compression et une perméabilité à l'air plus faible que le BP30, mais par contre une pénétration de CO_2 plus élevée.

La combinaison pouzzolane/CVSS semble jouer en défaveur de la carbonatation accélérée face aux bétons BP30 et BV30 car elle allie une moins bonne compacité que le BV30 et une consommation de la portlandite plus élevée que le BP30, l'éprouvette est ainsi plus carbonatée.

VII. Attaques sulfatiques externes

Les essais d'attaques sulfatiques externes en immersion, selon le protocole non normalisé développé par Messad [2009], ont été effectués essentiellement sur les bétons de classe XS3 (AV15 AP15 et AV*15) après 5 mois de cure humide, dans le but de vérifier si face à la pouzzolane les CVSS, avec et sans imbrûlés, avaient un apport bénéfique.

Pour faire cette comparaison entre CVSS et pouzzolane, nous avons choisi de suivre, dans le temps, les déformations longitudinales (expansion linéaire) des éprouvettes (prismatiques 7*7*28cm) en immersion dans une solution de sulfate de sodium. Les résultats présentés dans cette partie sont les moyennes sur 3 éprouvettes immergées durant 14 semaines.

La Figure C3- 22 donne les résultats d'expansion linéaire par rapport au jour d'entrée dans la solution de sulfates en fonction du temps d'immersion. On peut voir que :

- L'expansion du béton AV*15 commence plus rapidement que les autres, elle est aussi la plus importante au bout de 14 semaines d'immersion
- Les bétons AP15 et AV15 semblent amorcer leur expansion en même temps à 6 semaines mais avec des cinétiques différentes. Le béton AV15 se dégrade moins vite entre 6 et 11 semaines d'immersion mais a tendance à rattraper le béton AP15 à partir de là.

Pour interpréter ces résultats, il faut considérer les paramètres suivants, qui sont essentiellement en rapport avec le caractère pouzzolanique des additions :

- **Le réseau poreux des éprouvettes**, car il peut diminuer la pénétration des ions sulfates et donc leurs conséquences sur la matrice cimentaire. Les porosités et perméabilités pourraient donc être mises en lien avec une mesure de profondeur dégradée, cependant ces dernières n'ayant pas été faites, l'approche a été de les comparer avec les mesures d'expansion de la Figure C3- 22.
En regardant les résultats de porosité au mercure et de perméabilité à l'air obtenus sur les bétons testés (Figure C3- 9 et Figure C3- 11), on peut dire qu'ils sont en accord avec les résultats d'expansion causée par l'attaque sulfatique externe. En effet, on avait dans l'ordre croissant de porosité et de perméabilité les bétons AV15, AP15 et AV*15.
- **Le type de liant**, car la cendre contient des sulfates qui pourraient alimenter une réaction sulfatique à long terme. La réactivité pouzzolanique potentielle des cendres peut néanmoins atténuer l'effet de ces sulfates car les cendres vont consommer l'hydroxyde de calcium (portlandite), ce qui évitera la formation de gypse et d'ettringite secondaire pouvant mener à des gonflements. La consommation de portlandite des additions peut donc contribuer à l'amélioration aux attaques sulfatiques, par le fait qu'elle va réduire la possibilité de production d'ettringite secondaire.
- **La valeur du pH**, car elle joue un rôle déterminant sur la dissolution de l'ettringite secondaire. Lorsque les additions pouzzolaniques consomment la portlandite, cela induit une légère baisse de pH qui, en atteignant une valeur de 12 correspond au

seuil de dissolution de l'ettringite secondaire. Ainsi, cette diminution de pH pourrait empêcher de l'ettringite secondaire de rester stable et donc de lui permettre de se dissoudre dès sa formation.

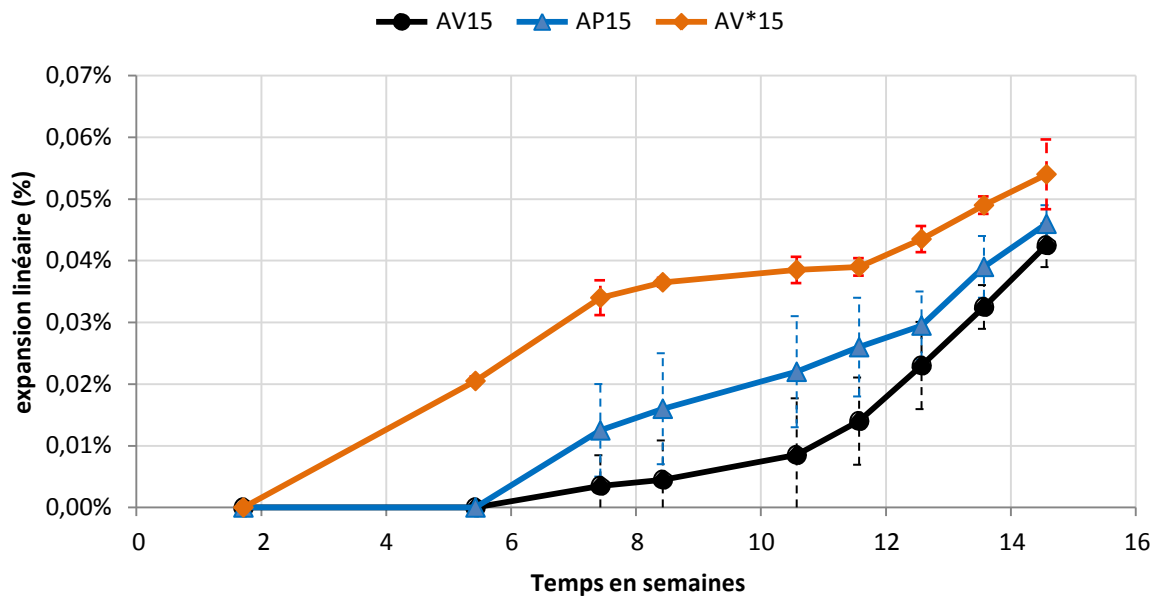


Figure C3- 22 : Expansion linéaire du béton (par rapport au jour d'entrée en immersion) en fonction du temps (semaines) durant la période en immersion dans la solution d'attaque sulfatique

BILAN ET CONCLUSIONS

❖ BILAN ETAT FRAIS

Les résultats à l'état frais ont montré principalement que les **CVSS, en comparaison avec la pouzzolane naturelle**, ont un effet négatif sur l'ouvrabilité des bétons ainsi que la consommation d'adjuvants. Cet effet disparaît dès lors qu'on élimine les imbrûlés contenus dans la cendre, même à hauteur de 15% de remplacement du clinker (béton AV15 et AV*15). Ainsi, **le béton avec cendres sans imbrûlés** présente une consommation d'adjuvant moins élevée que la pouzzolane. La **combinaison CVSS/pouzzolane** permet d'atténuer l'effet négatif des CVSS et de mettre 35% de remplacement du clinker pour se situer entre le BP30 et le BV30 en termes de caractéristiques à l'état frais. La **combinaison CVSS/Laitier** a permis d'améliorer considérablement les caractéristiques à l'état frais et de remplacer 40% de clinker en se plaçant quasiment dans la même catégorie que le BP30.

❖ BILAN ETAT DURCI

Le bilan des résultats à l'état durci est donné, sous forme de tableaux, selon les axes d'analyse et les objectifs de ce chapitre. Les points suivants sont abordés :

- **Objectifs requis et durabilité potentielle selon le guide de l'AFGC AFREM vis-à-vis des indicateurs de durabilité**

Tableau C3- 9 : Classification vis-à-vis des objectifs requis et des indicateurs de durabilité potentielle AFGC AFREM

Bétons Essais	AV15	AP15	AV*15	BV30	BP30	P10V25	S20V20
Résistances en compression (28j)	(+)	(+)	(+/-)	(+)	(+/-)	(-)	(+)
Porosité à l'eau (3 mois)	F	F	F	TF	TF	TF	TF
Porosimétrie au mercure (3mois)	Nd.						
Perméabilité à l'air (3mois)	F	F	F	F	F	F	F
Diffusion des chlorures (3mois)	F	F	F	F	F	F	F
Carbonatation 4% de CO ₂ (3 mois)	Nd.						
Attaque sulfatique externe (3 mois)	Nd.						

(+) : supérieur à la limite (-) : inférieur à la limite (+/-) : Juste à la valeur limite

F : Durabilité potentielle faible TF : Durabilité potentielle très faible Nd. : Non défini

- **Comparatif CVSS versus pouzzolane**

Tableau C3- 10 : Récapitulatif des effets des CVSS vis-à-vis de la pouzzolane sur les différents essais de durabilité effectués

Bétons	Résistances en compression à 10 mois	Porosité à l'eau à 3 mois	Perméabilité à l'air Kint à 3 mois	Porosimétrie au mercure à 3 mois	Diffusion des chlorures à 3 mois	Carbonatation à 4% de CO ₂ à 3 mois	Attaques sulfatiques à 3 mois
AV15 versus AP15	+	+/-	Tendance +	+	+/-	+/-	+
BV30 versus BP30	+	-	Tendance +	Nd.	+/-	+/-	Nd.
(+) : meilleur (-) : moins bon (+/-) : même ordre de grandeur							

- **Rôle des imbrûlés : CVSS versus CVSS***

Tableau C3- 11 : Récapitulatif des effets de l'enlèvement des imbrûlés

Bétons	Résistances en compression	Porosité à l'eau	Perméabilité à l'air	Porosimétrie au mercure	Diffusion des chlorures	Carbonatation à 4% de CO ₂	Attaques sulfatiques
AV*15 versus AV15	-	+/-	Tendance -	-	+	+/-	-
(+) : meilleur (-) : moins bon (+/-) : même ordre de grandeur							

- **Combinaisons (ciments ternaires) CVSS / Pouzzolane et CVSS / Laitier**

Tableau C3- 12 : Récapitulatif des effets des combinaisons CVSS/Pouzzolane et CVSS/Laitier dans les bétons de classe XS1 vis-à-vis des bétons BV30 et BP30 pour les différents essais de durabilité effectués

Bétons	Résistances en compression	Porosité à l'eau	Perméabilité à l'air	Diffusion des chlorures	Carbonatation à 4% de CO ₂
P10V25 versus BP30	-	-	Tendance +	+/-	-
P10V25 versus BV30	-	+/-	Tendance -	+/-	-
S20V20 versus BP30	+	-	-	++	+/-
S20V20 versus BV30	+	+/-	-	++	+
(+) : meilleur (-) : moins bon (+/-) : même ordre de grandeur					

❖ **CONCLUSIONS**

Les bilans présentés nous permettent de tirer les conclusions qui suivent :

- Les CVSS ne dégradent pas les propriétés de durabilité du béton par rapport à la pouzzolane actuellement utilisée dans la fabrication des ciments.
- Les imbrûlés contenus dans les CVSS dégradent fortement les caractéristiques à l'état frais, un traitement des cendres règle le problème et permet même d'améliorer l'ouvrabilité et la consommation de plastifiant des bétons par rapport à la pouzzolane naturelle.
- Le rapport E/C élevé de nos formulations a conduit à des paramètres de durabilité faibles lorsqu'on se place du point de vue des indicateurs de durabilité potentielle de l'AFGC AFREM [2004] mais la démarche comparative adoptée pour cette étude justifie ce choix.
- L'absorption d'eau plus élevée des CVSS a provoqué une porosité moins importante et permis de se placer au-dessus de la pouzzolane et des cendres sans imbrûlés sur la plupart des paramètres de durabilité. Pour des formulations optimisées, il sera nécessaire de mettre plus d'adjuvant dans les bétons avec CVSS car il ne sera pas possible d'augmenter le rapport E/C, qui était la limite dans le cas des bétons XS3 de cette étude.
- Les cendres sans imbrûlés ont présenté des résultats moins bons que les CVSS notamment à cause du rapport E/C trop élevé. Elle semble néanmoins présenter une meilleure activité pouzzolanique que la pouzzolane naturelle.
- L'optimisation du rapport E/C par rapport à la consommation d'eau des matériaux est une option à envisager car elle permettrait probablement d'apporter d'autres conclusions quant à l'utilisation des CVSS (avec et sans traitement). Il serait, par exemple, intéressant d'étudier les caractéristiques d'un béton AV*15 optimisé en comparaison avec la pouzzolane.
- Le mélange ternaire avec pouzzolane et CVSS s'est avéré moins bon de façon générale sur les critères de durabilité étudiés, même si du point de vue de l'état frais, il a permis de se situer entre le BV30 et le BP30.
- Le mélange ternaire avec laitier a obtenu de bonnes performances en comparaison avec les bétons BV30 et BP30. Les caractéristiques mécaniques sont proches d'un béton de classe XS3 et il bonifie les différents aspects de durabilité sauf pour le réseau poreux. Cependant cela est principalement lié au fort taux de remplacement de clinker (40%). Il y aurait donc un réel intérêt investiguer la combinaison CVSS/Laitier en diminuant la quantité de remplacement de clinker ou en testant le couple CVSS*/Laitier par exemple.

CONCLUSION GENERALE

Les cendres volantes de centrale thermique à charbon pulvérisé sont utilisées depuis de nombreuses années comme additif pour les ciments composés ou comme additions minérales dans les bétons, en remplacement d'une part de ciment portland. Ces cendres sont régies par une norme européenne (EN 450-1), fixant les critères pour leur utilisation dans les matériaux à base de ciment.

La Réunion produit chaque année plusieurs dizaines de milliers de tonnes de cendres de charbon, selon un procédé dit "Spreader Stoker", différent de celui du charbon pulvérisé. Par ailleurs, les centrales thermiques de La Réunion sont de faible puissance, ce qui implique une combustion partielle du charbon et mène donc à des cendres volantes ayant de forts taux de carbone imbrûlé.

Pour ces différentes raisons, les cendres volantes Spreader Stoker (CVSS) ne peuvent donc pas être utilisées directement dans les matériaux à base de ciment, si bien qu'elles sont actuellement envoyées en décharge. Cela représente alors des problèmes à différents niveaux :

- environnemental, car les décharges sont saturées ;
- économique, car la mise en décharge implique des coûts importants ;
- technologique, car ces cendres possèdent des propriétés pouzzolaniques et pourraient être réutilisées avantageusement dans les matrices cimentaire.

L'objectif principal de ce projet était de fournir les données et arguments scientifiques permettant de trouver des débouchés aux CVSS dans les matériaux de construction. Pour ce faire, nous avons adopté une stratégie d'étude en plusieurs étapes :

- 1- Caractériser les CVSS afin d'avoir leur carte d'identité permettant notamment de les comparer aux cendres volantes de charbon pulvérisé conformes à l'EN 450-1.
- 2- Proposer une voie rapide de valorisation par une stabilisation à l'aide de liants hydrauliques utilisés en faible quantité, afin d'absorber des volumes importants de cendres. Le critère principal de vérification de la conformité est le suivi du relargage de certains éléments par des tests de lixiviation.
- 3- Développer une voie de valorisation à valeur ajoutée pour les cendres, en les intégrant dans des ciments composés destinés à être commercialisés sur l'île de la Réunion. Cette démarche impliquerait une modification de la norme des ciments tropicaux afin d'y intégrer les CVSS ; les résultats fournis dans ce manuscrit pourraient servir de base de travail à une telle modification.

Les différentes études nous ont amené notamment à analyser les impacts des imbrûlés contenus dans les CVSS, ce qui a représenté l'un des principaux verrous scientifiques traités dans ce travail. Les résultats présentés ont permis de dégager un certain nombre de conclusions quant à ces trois étapes de la démarche expérimentale.

Caractérisation des CVSS

La revue bibliographique a montré que les cendres de type Spreader Stoker n'ont fait l'objet d'aucun article scientifique permettant de les caractériser d'un point de vue physico-chimique, ou encore d'évaluer leur potentiel d'utilisation dans les matériaux de construction. Nous avons donc procédé, dans le chapitre B3, à une étude détaillée de ce type de cendre, en comparaison systématique à une cendre de charbon pulvérisée.

Il a été montré que les CVSS sont des cendres silico-alumineuses ayant une structure polyphasique composée de phases cristallisées et d'une phase amorphe, lui conférant une certaine réactivité pouzzolanique. Les phases cristallisées sont identiques à celles retrouvées dans les cendres volantes de charbon pulvérisé, à savoir du quartz, de la mullite et de l'hématite ; ces phases sont considérées inertes dans les matrices à base de ciment.

La morphologie des CVSS s'apparente également à celle des cendres volantes de charbon pulvérisé, puisque une fraction importante des particules est sphérique. Cependant, les CVSS contiennent une grande quantité de particules de carbone imbrûlées (>25%), au-delà des prescriptions de la norme européenne NF EN 450-1, principalement dû à une combustion partielle du charbon. Ces particules très poreuses et de forme irrégulière entraînent une forte augmentation de la demande en eau, ce qui se répercute sur les propriétés des matériaux à base de ciment à l'état frais. Cela n'empêche pas les mortiers contenant des CVSS d'avoir des propriétés mécaniques très satisfaisantes, avec un indice d'activité bien au-delà de la valeur minimale spécifiée par la norme EN 450-1, probablement en raison de son activité pouzzolanique significative.

L'échantillon de CVSS étudié dans ce travail est représentatif, du moins en termes de composition chimique, des cendres produites ces six dernières années. Une étude plus poussée de la variabilité de l'activité de ce type de cendre serait néanmoins nécessaire.

Stabilisation des CVSS à l'aide de liants hydrauliques

Les forts volumes de cendres produites et le temps nécessaire à mettre au point une solution à forte valeur ajoutée pour la valorisation des CVSS nous a amené à étudier leur stabilisation à l'aide de liants hydrauliques utilisés en faibles quantités. Les solutions développées avaient pour but de respecter, en lixiviation, les valeurs seuils de l'Arrêté Ministériel du 18 Octobre 2010, relatif au classement en déchets inertes [A.M. (2010)], pour lequel la cendre brute dépassait pour notamment : la fraction soluble (facteur 3), le molybdène (facteur 10), l'antimoine (facteur 3), le sélénium (facteur 4) et les sulfates (facteur 8).

La démarche a donc consisté à stabiliser les CVSS à l'aide de différentes matrices (CEM II, laitier), puis à contrôler les résistances obtenues (2 MPa visés à jeune âge) et surtout les concentrations des éluats après lixiviation, avec trois types de matériaux stabilisés :

- matériau monolithe (lixivié selon NF X31-211), pour simuler l'objet final (bloc) contenant la cendre ;

- matériau broyé après stabilisation (lixivié selon NF EN 12457-2), pour simuler le comportement en fin de vie d'un matériau après démolition et éventuellement mise en décharge ;
- matériau broyé après stabilisation soumis à une carbonatation accélérée (lixivié selon NF EN 12457-2), pour simuler un vieillissement à très long terme du déchet stabilisé.

Certains mélanges ont montré un potentiel très intéressant pour remplir le cahier des charges, tant du point de vue économique, que des résistances mécaniques et du comportement environnemental. Ainsi les mélanges contenant 80% de CVSS stabilisés par du 20% de CEM II/A, ou 20% de laitier+10% de CEM II/A se sont avérés être les meilleures options.

Le scénario d'une stabilisation des CVSS sous forme de blocs déversés en carrière, simulé par les essais effectués sur monolithes (NF X31-211), permet de réduire considérablement la lixiviation après stabilisation ; aucun des seuils réglementaires [A.M. (2010)] n'a été dépassé jusqu'à 80% de CVSS stabilisée dès l'échéance de 2 jours.

Les essais sur matériaux broyés, carbonatés ou non, n'ont pas permis d'avoir au moins un mélange qui respecte tous les critères imposés par l'arrêté ministériel. Néanmoins, les valeurs maximales ont été fortement réduites par rapport à la cendre brute.

L'analyse des cas problématiques pris individuellement (Ba, Cr, Mo, Se, SO₃) a montré la complexité de la lixiviation, liée notamment à l'évolution de pH des solutions interstitielles. Une spéciation de ces éléments serait nécessaire afin de mieux appréhender leur comportement, ce qui reste difficile car les concentrations sont faibles dans la matrice. Des techniques locales de type XANES sous rayonnement synchrotron pourraient sûrement aider à mieux comprendre le comportement de ces éléments en lixiviation.

Fabrication de ciments composés

Le développement d'une voie de valorisation à valeur ajoutée pour les cendres a consisté à fabriquer, à partir des matériaux disponibles sur l'île de la Réunion, plusieurs ciments en laboratoire afin de tester la faisabilité d'une incorporation des cendres dans des ciments composés. Ces ciments ont par la suite été caractérisés sur des pâtes et mortiers.

Après avoir étudié succinctement la broyabilité des matériaux, qui a montré sans surprise que les CVSS étaient plus faciles à broyer que le clinker ou le laitier (mais également plus facile que la pouzzolane), les ciments composés ont été fabriqués selon différentes méthodes de broyage : broyage commun, broyage séparé, broyage séparé à finesse contrôlée. Des ciments ternaires et quaternaires ont été réalisés afin d'évaluer quelques combinaisons entre les cendres, la pouzzolane naturelle et le laitier de haut fourneau. La fabrication et la caractérisation ont donc concerné des ciments de type CEM II, CEM IV et CEM V. Le rôle des imbrûlés contenus dans les CVSS a également été investigué en comparant méthodiquement des ciments contenant des cendres brutes (CVSS) à des cendres dont les imbrûlés avaient été éliminés par calcination (CVSS*).

Il a été montré que la fabrication de ciment était plus facile avec les cendres par rapport à la pouzzolane. Ces dernières étant déjà sous forme pulvérulente, elles permettent de gagner en temps de broyage et en finesse globale du ciment fabriqué. Par contre, les cendres dégradent les propriétés rhéologiques des matrices à base de ciment par rapport à la pouzzolane, mais cette dégradation est moins marquée lorsque les taux de remplacement du clinker sont inférieurs à 30%, ce qui correspond aux ciments CEM II/A. La comparaison des CVSS avec les CVSS* a par ailleurs permis de mettre en évidence le rôle des imbrûlés sur la demande en eau, qui a des conséquences plus marquées sur les propriétés à l'état frais qu'à l'état durci.

Les CVSS ont montré de meilleures performances mécaniques que la pouzzolane, les résultats obtenus ont aussi montré une bonne interaction entre les CVSS et le laitier permettant de remplacer jusqu'à 40% de clinker tout en améliorant les résistances mécaniques par rapport à des mélanges avec 30% de remplacement. On a aussi constaté une bonne interaction entre les CVSS et la pouzzolane qui pourrait constituer un bon compromis pour limiter les effets négatifs des CVSS sur la rhéologie tout en maintenant un taux de remplacement supérieur à 30%. Enfin cette étude a fini sur une approche de calcul prédictif grâce à des réseaux de neurones artificiels (RNA), qui permettraient d'obtenir de bonnes prédictions de la résistance mécanique à 28 jours.

Le choix de certains ciments pertinents à l'échelle de pâtes et mortiers nous a amené ensuite à les tester dans des bétons, afin notamment d'évaluer leur comportement à l'état frais, mais surtout en termes de durabilité. Cette étude était nécessaire pour vérifier si l'emploi des CVSS n'entraînerait pas de dégradations de la durabilité des bétons et permettrait même, comme c'est le cas pour les pouzzolanes, d'améliorer la durée de vie des ouvrages maritimes.

Une approche performantielle de la durabilité a été choisie, consistant à comparer le comportement de bétons contenant les ciments composés avec des CVSS, à celui de bétons contenant des ciments à la pouzzolane naturelle car ces derniers sont actuellement les seuls commercialisés sur l'île de la Réunion. Les analyses ont été effectuées en s'appuyant sur la mesure d'indicateurs de durabilité en lien avec les propriétés de transfert des bétons, complétée par des essais spécifiques relatifs aux pathologies possibles pour les bétons insulaires : carbonatation et attaque sulfatique.

A l'état frais, il a été montré que les imbrûlés contenus dans les CVSS dégradaient fortement la rhéologie des bétons, mais qu'un traitement des cendres (donc sans imbrûlés) permettait de régler le problème et permettait même d'améliorer l'ouvrabilité et la consommation de plastifiant des bétons par rapport à la pouzzolane naturelle.

Le seul avantage de la présence d'imbrûlés dans les CVSS est qu'ils entraînent une absorption d'eau importante, permettant ainsi de réduire localement le rapport E/L de la matrice et donc de réduire la porosité et améliorer les propriétés de transfert des bétons. Cet effet, couplé à la réactivité de la cendre, ont permis d'obtenir des indicateurs de durabilité satisfaisants, en comparaison avec les ciments à la pouzzolane.

Les cendres sans imbrûlés ont présenté des résultats un peu inférieurs par rapport aux cendres brutes, notamment à cause du rapport E/C trop élevé. Elles semblent néanmoins présenter une

meilleure activité pouzzolanique que la pouzzolane naturelle. Il serait intéressant d'étudier les caractéristiques d'un béton de cendres traitées, optimisé en E/L en comparaison avec la pouzzolane.

Perspectives

Ce travail a permis de fournir une première approche à la valorisation des CVSS dans les matériaux à base de ciment, mais plusieurs perspectives pourraient mener à des compléments d'études

❖ Caractérisation

Il serait nécessaire de mieux étudier la variabilité dans le temps de la réactivité des CVSS, à l'aide d'essais systématiques pendant plusieurs mois.

❖ Stabilisation

Les matrices étudiées n'ont pas pu être optimisées, ce qui pourrait être fait par une étude systématique des mélanges. Il serait possible d'élargir le spectre des matrices aux géopolymères, reconnus pour bien piéger les métaux lourds.

Il a été remarqué que dans certains cas, l'augmentation du taux de liant menait à des résultats contraires à ce qui était recherché. Il serait nécessaire, afin de régler le relargage de certains éléments, d'avoir une meilleure connaissance de leur spéciation dans les matrices. Or ces éléments sont souvent présents en traces, ce qui rend leur étude difficile par les techniques de caractérisation classiques (DRX, IR, FX, etc.). Il serait donc nécessaire d'étudier ces éléments traces par des méthodes locales de type XANES par rayonnement synchrotron, technique qui permet notamment d'étudier l'état d'oxydation des éléments présents en quantités limitées dans le matériau.

❖ CVSS dans les ciments

Au stade actuel, il serait pertinent de réaliser un essai industriel de production de ciment composé, qui pourrait par la suite être caractérisé jusqu'aux bétons.

Le comportement physico-chimique des imbrûlés mériterait d'être approfondi, pour expliquer leur rôle dans la modification des propriétés des matrices.

Il serait nécessaire de procéder à des analyses microstructurales des ciments et de la durabilité des bétons, afin d'expliquer les comportements macroscopiques observés.

Enfin, il ne faudrait pas négliger l'effet des imbrûlés sur la qualité des parements et sur l'esthétique des bétons réalisés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFPC-AFREM Durabilité des bétons « Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité » Compte-rendu des journées techniques. 11 et 12 décembre 1997, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse
- Aitcin P.C., Carles-Gibergues A. et Garnier G., « Sur la mesure pratique des masses volumiques des poudres par la méthode hydrostatique », Revue des matériaux de construction, Ciments et bétons #624, septembre 1967.
- Aït-mokhtar A, Belarbi R, Benboudjema F, Burlion N, Capra B, Carcassès M, Colliat J.B, Cussigh F, Deby F,... , (2013) Experimental investigation of the variability of concrete durability properties. Cement and Concrete Research 45: 21-36
- Arliguie G., Ollivier J. P., Grandet J., Etude de l'effet retardateur du zinc sur l'hydratation de la pâte de ciment Portland, Cement and Concrete Research, vol. 12, n° 11, pp. 79-86, 1982.
- Arrêté Ministériel du 28 octobre 2010 (A.M. 2010) relatif aux installations de stockage de déchets inertes, NOR: DEVP1022585A, www.legifrance.gouv.fr.
- ASTM C191 (2013) : Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle
- ASTM C618-12a Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- Babatchev, G., 1980. Untersuchungen zur verwertung von flugaschen aus dem kraftwerk republica fuer die herstellung von zement und zementbetonen. Baustoffindustrie 23 (1980), S/ 18-21
- Bain R. L., Overend R. P., Craig K. R., Biomass-fired power generation, Fuel Processing Technology , vol. 54, pp. 1-16, 1998.
- Bamforth, P.B. « In situ measurement of the effect of partial portland cement replacement usign either fly ash or ground granulated blast furnace slag on the performance of mass concrete, 1980
- Baroghel-Bouny V. et al., Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages, Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali réaction, Etat de l'art et Guide pour la mise en œuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité, 2004, Association Française de Génie Civil
- Barrer, R.M., 1951. Diffusion In and Through solids. Cambridge Univ. Press. Cambridge, England, 1981.

- Bednar A.J., Chappell M.A., Seiter J.M., Stanley J.K., Averett D.E., Jones W.T., Pettway B.A., Kennedy A.J., Hendrix S.H., Steevens J.A.. Geochemical investigations of metals release from submerged coal fly ash using extended elutriate tests, *Chemosphere*, 81 (2010), pp. 1393–1400
- Berry E. E., Hemmings R. T., Langley W. S., Carette G. G., Beneficiated fly ash: hydration, microstructure, and strength development in portland cement systems, *ACI Special Publication*, vol. 114, pp. 241-274, 1989.
- Berry E. E., Malhotra V. M., Fly ash in concrete, *Energy, Mines and Resources Canada*, 1986.
- Bijen, J.M.J.M. Cement from slags and fly ash. Intron BV Maastricht.
- Bijen, J.M.J.M., : Vliegass in de bouw (Netherl.) . Material testing and consulting rapport Nr. 80137
- Blissett R. S., Rowson N. A., A review of the multi-component utilisation of coal fly ash, *Fuel*, vol. 97, pp. 1-23, 2012.
- Bottke, R., 1982. Mindestzementgehalt und verwendung von flugasche. *Betonwerk – und fertigteiltechnik* 48 (1982), NR.5, S 311-314
- Brown, R.C., Dykstra, J., 1995. Systematic errors in the use of loss-on-ignition to measure unburned carbon in fly ash. *Fuel* Vol 74, No. 4, pp. 570-574
- Browne, R.D., 1980. Mechanisms of corrosion of steel in concrete in relation to design, inspection and repair of offshore and oastal structures. *Performance of concrete in marine environment*; *ACI special publication SP-65*; pp. 169-204;
- Burris, S.C., Li, D., Riley J.T., 2005. Comparison of heating losses and macro thermogravimetric analysis procedures for estimating unburned carbon in combustion residues, *Energy and Fuels* 19 (4) (2005) 1493–1502.
- Cabrera, G.J., Plowman, C., 1982. Hydration mechanisms, mineralogy and morphology of the C3A-PFA system. *Proc : Int. Sympos : the use of PFA in concrete*, dept. civ. Eng. Leeds Univ. 1982, Vol 1 , PP.111-120 ;
- Cain, C.J., 1981. Effect of various typeof fly ash on behavior and properties of concrete. Boston : Materials research society – In : *Effect of fly-ash incorporation in cement and concrete : proceedings symposium n annual meeting* (Diamond, S. (ed.)) Boston, november 16-18, 1981, pp. 260-268.
- Carette, G. G.and Malhotra, V. M. »Characterization of Canadian fly ashes and their performance in concrete » ; *Division Report, MRP/MSL 84-137 (OP&J)* ; CANMET, Energy, Mines and Ressources Canada ; 1984
- Clendenning, T.G., Durie N.D., 1962. Properties and use of fly ash from a steam plant operating under variable load. *Pro. ASTM* ; 62 : 1019-1040

- Cobb J. T., Cofiring mixtures of urban wood and coal to stoker boilers, chez Proceedings of the International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems 1, (27), 227–232 Fuel and Energy Abstract, 2002.
- Coutand M., Cyr M., Clastres P., Use of sewage sludge ash as mineral admixture in mortars, *Construction Materials*, vol. 159, pp. 153-162, 2006.
- Coutand, M. Cyr, P. Clastres, Quantification of uncertainty of experimental measurement in leaching test on cement-based materials, *Journal of Environmental Management* 92(10), 2494-2503, 2011.
- Cyr M., Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse), 1999
- Cyr M., Husson B., Carles-Gibergues A., Détermination, par diffraction des rayons X, de la teneur en phase amorphe de certains matériaux minéraux, *Journal de Physique IV*, vol. 8, n° 15, pp. 23-30, 1998.
- Cyr M., Influence of supplementary cementitious materials (SCMs) on concrete durability (Chapter 8), in: *Eco-Efficient Concrete*, Editors: F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha, V.M. John, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering No. 42, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (UK), February 2013, pp.153-197.
- Cyr M., Slag content in CEM III, Rapport d'activité pour ECOCEM, Mars 2013
- Cyr M., Tagnit-Hamou A., Particle size distribution of fine powders by laser diffraction spectrometry. Case of cementitious materials, *RILEM - Materials and Structures*, 34 (240) (2001) 342-350.
- Davis, R.E., 1954. Pouzzolanic materials – with special reference to their use in concrete pipe. Technical memo; American Concrete Pipe Association.
- de Groot G.J. ,Wijkstra J. , Hoede D. , van der Sloot H.A. , Leaching characteristics of selected elements from coal fly ash as a function of the acidity of the contact solution and the liquid/solid ratio, in: P.L. Côté, T.M. Gilliam (Eds.), *Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes*, ASTM, Philadelphia, 1989, pp. 170–183.
- Dermatas D., Meng X., Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils, *Engineering Geology*, vol. 70, pp. 377-394, 2003.
- Diamond, S., 1980. Hydration reactions of C2A contained in an unusual fly ash. Paris : Editions Septima, 1980. 7th international congress on the chemistry of cement, vol III (1980), S. IV.19-IV.23.
- Diamond, S., Lopez-Florez, F ; Material Research Society – In Effects of fly ash incorporation in cement and concrete : Proceedings symposium N annual meeting , 1981 ;

- Diaz-Loya E. I., Allouche E. N., Eklund S., Joshi A. R., Kupwade-Patil K., Toxicity mitigation and solidification of municipal solid waste incinerator fly ash using alkaline activated coal ash, *Waste Management* 32, p. 1521–1527, 2012.
- Dikeou, J.T., 1970. Fly ash increases resistance of concrete to sulphate attack. *Water resources Tech Pub Research Report* 23; U.S. Bureau of Reclamation
- Dodson, V.H., 1990. Concrete admixtures. Book. VNR Structural Engineering series
- Dunstan, E.R., 1981. The effect of fly ash on concrete alkali-aggregate reaction. *ASTM Cem. Concr. And Aggr.* 3:101-104 .
- Elfert, R.J. »Bureau of Reclamation experiences with fly ash and other pozzolans in concrete « ; *Proc 3rd Int Ash Utilization Symposium* ; Pittsburg March 13-14, 1973
- EN 12390-3 Essais pour béton durci - Partie 3 : résistance à la compression des éprouvettes - Avril 2012
- EN 12457-2 Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité), Décembre 2002.
- EN 196-1 Méthodes d'essais des ciments - Partie 1: détermination des résistances - Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : Détermination des résistances, 2016.
- EN 196-2 Méthodes d'essais des ciments - Partie 2: analyse chimique des ciments, 2013.
- EN 196-3 Méthodes d'essais des ciments - Partie 3: détermination du temps de prise et de la stabilité, 2005.
- EN 196-6 Méthodes d'essai des ciments - Partie 6: détermination de la finesse -, 2012.
- EN 197-1 Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, 2012.
- EN 206-1 Béton - Spécification, performances, production et conformité, 2014.
- EN 450-1 Cendres volantes pour béton - Partie 1: définition, spécifications et critères de conformité, 2012.
- EPA - U. S. Environmental Protection Agency (EPA), Biomass Combined Heat and Power Catalog of Technologies - Part 5 Biomass Conversion Technologies, September 2007.
- Fan, M., Brown, R.C., 2001. Comparison of the loss-on-ignition and thermogravimetric analysis techniques in measuring unburned carbon in coal fly ash, *Energy and Fuels* 15 (6) (2001) 1414–1417. ;
- Ferreira C., Ribeiro A., Ottosen L., Possible applications for municipal solid waste fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 96, n°12, pp. 201-216, 2003.

- Fliert Van Der, C., 1956. Vliegass in beton. *Beton de Ing.* 68 (1956), pp.9-17
- Flues, I.M. Sato, M.A. Scapin, M.E.B. Cotrim, I.M.C. Camargo, Toxic elements mobility in coal and ashes of Figueira coal power plant, Brazil, *Fuel* 103, 430-436, 2013.
- Foner H. A., Robl T. L., Hower J. C., Graham U. M., Characterization of fly ash from Israel with reference to its possible utilization, *Fuel*, vol. 78, pp. 215-223, 1999.
- Freeman, E., Gao, Y.M., Hurt, R., Suuberg, E., 1997. Interactions of carbon-containing fly ash with commercial air-entraining admixtures for concrete, *Fuel* 76 (8) (1997) 761–765.
- Fuessle, M.A. Taylor, Stabilization of arsenic- and barium-rich glass manufacturing waste, *J. Environ. Eng.* 126 (2000) 272–278.
- Fulton, A.A. ; Marshall, W.T., 1956. The use of fly ash and similar materials in concrete. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers.* Volume 5, issue 6, November 1956, part 1, pp. 714-730
- Gao, Y.M. et al., 2002. The effect of solid fuel type and combustion conditions on residual carbon properties and fly ash quality, in: *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 29, 2002, pp. 475–483.
- Gao, Y.M., Shim, H.S., Hurt, R.H., Suuberg, E.M., Yang, N.Y.C., 1997. Effects of carbon on air entrainment in fly ash concrete: The role of soot and carbon black, *Energy and Fuels* 11 (2) (1997) 457–462.
- Gebler, S., Klieger, P., 1983. Effect of fly ash on the air-void stability of concrete. *Proceedings, Detroit : American Concrete Institute SP-79, 1983 – Proceedings of the CANMET/ACI first international conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete; Montebello, Canada; July 31 – August 5, 1983 ; Editor, V.M. Malhotre; ACI SP -79; pp.103-142.*
- Ghosh, A., Pratt, P.L., 1981. Studies of the hydration reaction and microstructure of cement – fly ash paste. *MRS Symposium*
- Ghosh, R.S. ; Timusk, J., 1981. Creep of fly ash. *Journal of the American Concrete Institute* 52 (1981), PP. 351-357.
- Gifford, P.M., Ward, M.A., 1982. Results of laboratory tests on lean mass concrete utilizing to a high level of cement replacement. *Proc. : Int. Sympos. : The use of PFA in concrete, dept. Civ. Eng. Leeds Univ. 1982, vol1, PP. 221-230*
- Guillaume, L. : Une expérience des plus de 10 ans dans l'utilisation en cimenterie des cendres volantes pouzzolaniques. In : *Rev. Ind. Min* (1963);
- Hachmann, L., Burnett, A., Gao, Y.M. Hurt, R. H., Suuberg, E. M., 1998. Surfactant adsorptivity of solid products from pulverized-coal combustion under controlled conditions, in: *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 27, 1998, pp. 2965–2971.

- Hasholt, MT., 2002. Afklaring af problemer med NJV-flyveaske. Trin 1: Gennemgang af recepter, Tech. Rep. 1, Danish Technological Institute, Taastrup, Denmark (2002).
- Hill, R.L. et al., 1997. An examination of fly ash carbon and its interactions with air entraining agent, *Cement and Concrete Research* 27 (2) (1997) 193–204
- Hobbs D.W. (1980) « The effect of pulverized-fuel ash upon the workability of cement paste and concrete », *Magazine of Concrete Research*, 32 (113), pp.219-226. Et la discussion par MM. Helmuth R.A., Banfill P.F.G., Jensen J.K.J., Ellis C. et Dhir R.K. et al (1981) *ibid*, 33 (117), pp.227-243.
- Hot J., Sow M., Tribout C., Cyr M., An investigation of the leaching behavior of trace elements from Spreader Stoker Coal Fly Ashes-based systems
- Hot J., Sow M., Tribout C., Cyr M., Schmutz N., Ode C., Valorisation des cendres Spreader Stoker – Etude environnementale, Rapport d’activité de post-doctorat, Septembre 2014
- Hot J., Sow M., Tribout C., Cyr M., Schmutz N., Ode C., Valorisation des cendres Spreader Stoker – Etude environnementale, Rapport DEAL, Septembre 2014.
- Hower J. C., Petrographic examination of coal-combustion fly ash, *International Journal of Coal Geology*, vol. 92, pp. 90-97, 2012.
- Hurt, R.H., Gibbins, J.R. (1995). Residual carbon from pulverized coal fired boilers: 1. Size distribution and combustion reactivity. *Fuel*, 74 (4), 471–80
- Iyer, The surface chemistry of leaching coal fly ash, *J. Hazard. Mater.* 93(2002) 321–329.
- Izoret L. (2011) Présentation de Laurent Izoret (ATILH) lors du colloque INVACO II – Innovation & Valorization in Civil Engineering & Construction Materials, Rabat, Morocco, November 23–25, 2011
- Izquierdo, M. T., & Rubio, B. (2008). Carbon-enriched coal fly ash as a precursor of activated carbons for SO₂ removal. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2), 199–205.
- Izquierdo, X. Querol, Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: an overview, *Int. J. Coal Geol.* 94 (2012) 54–66.
- Jacobs, J. : Einsatz von flugstaub aus steinkohlenfeuerungen im betonbau. VGB-Konferenz, 1982 ;
- Jacobs, J., 1978. Verwertung von verbrennungsrueckstaenden aus kraftwerksfeuerungen. *VGB kraftwerkstechnik* 58 (1978), PP. 342-353 ;
- Jambhulkar, H. P., & Juwarkar, A. A. (2009). Assessment of bioaccumulation of heavy metals by different plant species grown on fly ash dump. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(4), 1122–8.

- Jambor, J., 1963. Relation between phase composition, over-all porosity and strength of hardened lime-pozzolana pastes. *Magazine of concrete research* 15 (1963), PP. 131-142.
- James R., Myers P. E., Combustion improvements in stoker fired boilers, *Facilities Engineering Institute, The Pennsylvania State University*.
- Jankowski, C.R. Ward, D. French, S. Groves, Mobility of trace element from selected Australian fly ashes, *Fuel* 85 (2006) 243–256.
- Jiang L. H., Malhotra V. M., Reduction in water demand of non-air-entrained concrete incorporating large volumes of fly ash, *Cement and Concrete Research*, vol. 30 (11), pp. 1785-1789, 2000.
- Joshi, R.C., Ward, M.A., 1980. Cementitious fly ashes- Structural and hydration mechanism. Paris : Editions Septima, 1980. 7th international congress on the chemistry of cement, vol III (1980), PP. IV.78-IV.83.
- Keller, H., 1983. Dauerhafter beton mit geeignetem flugstaub. *Bauwirtschaft* (1983), NR 22
- Kokubu, M., Yamada, J., 1974. Fly ash cement cements. *Proceedings of the VI. International congress on the chemistry of cement*, sec. III, III-3, PP. 1-51, Moscow, 1974
- Külaots, I., Hurt, R. H., & Suuberg, E. M. (2004). Size distribution of unburned carbon in coal fly ash and its implications. *Fuel*, 83(2), 223–230.
- Kutchko B. G., Kim A. G., Fly ash characterization by SEM–EDS, *Fuel*, vol. 85, n° 117, pp. 2537-2544, 2006.
- Lamond, J.F., 1983. Twenty-five years experience using fly ash in concrete. *American Concrete Institute SP-79*, 1983 – *Proceedings of the CANMET/ACI first international conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete*. Vol 1 (1983), PP. 47-69
- Lane, D.S., 1991. Testing fly ash in mortars for air-entrainment characteristics, *Cement, Concrete and Aggregates* 13 (1) (1991) 25–31. ;
- Lane, R.O., 1983. Effect of fly ash on freshly mixed concrete. *Concrete international* 5 (1983), No. 10, pp. 50-52 ;
- Lapa, N., Barbosa, R., Lopes, M. H., Mendes, B., Abelha, P., Boavida, D., ... Oliveira, J. S. (2007). Chemical and ecotoxicological characterization of ashes obtained from sewage sludge combustion in a fluidised-bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 175–83.
- Legg, F.E., 1965. Experimental fly ash concrete pavement in Michigan. *Highway research record* No. 73 (1965), pp. 1-12.

- Lewandowski, R., 1983. Einfluss unterschiedlicher flugaschequalitaeten undzugabemengen auf die betoneigenschaften. Betonwerk – Und Fertigerteiltechnik 49 (1983) Nr1, S 11-15, NR 2., S 105-110, NR 3, PP. 152-158 ;
- Loya M. I. M., Rawani A. M., A review: Promising applications for utilization of fly ash, International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science, vol. 2, n° 17, 2014.
- Lukas, W., 1974. Reaktionversuche von flugasche mit kalkhydrat. Innsbruck : Institut fuer baustofflehre und materialpruefung an der universitaet Innsbruck, 1974. In : Jahresbericht des instituts fuer baustofflehre und materialpruefung 1974, pp. 23-32 ;
- M. Zandi, N.V. Russell, R.G. Edyvean, R.J. Hand, P. Ward, Interpretation of standard leaching test BS EN 12457-2: is your sample hazardous or inert?, J Environ. Monit. 9 (2007) 1426–1429.
- Maengel, S., Weber, J.W., 1971. Veraenderungen von betoneigenschaften durch zusatz von filteraschen. Betonstein zeitung 37 (1971), PP. 146-150;
- Maîtrise de la durabilité des ouvrages d'art en béton. Application de l'approche performantielle. - Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC), 2010
- Makino H., Matsuda H., Improvement for pulverized coal combustion technology for power generation, Central Research Institute of Electric Power Industry.
- Malhotra V. M., Mehta P. K., High performance, high volume fly ash concrete for building durable and sustainable structures, Fourth Edition, 2012.
- Malhotra V.M. and Ramezaniapour A.A. (1994) Fly Ash in Concrete, Second Edition, CANMET,Ottawa.
- Manmohan, D., Mehta, P.K., 1981. Influence of pouzzolanic slag and chemical admixtures on pore size distributionand permeability of hardened cement pastes. Cement concrete aggregates 3 (1981), NR. 1, PP. 63-67
- Mattews, J.D. ; Gutt, W.H., 1978. Studies of fly ash as a cementitious material. Paper4.10, conf. Ash tech. and marketing, oct. 1978, London, Cent. Elect. Gen. Board, London 1978.
- Mechling, J.-M., Lecomte, A., Merriaux, K., 2003. Mesure de l'absorption d'eau des additions minérales des bétons par évaporométrie. Mater. Struct. 36, 32–39.
- Mehta P. K., Pozzolanic and cementitious by-products in concrete - Another look, ACI Special Publication, vol. 114, 1989.
- Mehta, P. K., « Pozzolanic and cementitious byproducts as mineral admixtures for concrete – A critical review » ; Proceedings, First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume Slag Other Mineral By Products in Concrete ; Montbello,k Canada ;July 31 – Auguste 5, 1983 ; Editor V.M Malhotra ; ACI Special Publication SP-79

- Messad S., Mise au point d'un essai de vieillissement accéléré de l'attaque sulfatique externe pour l'application du concept de performance équivalente de la norme NF EN 206-1, Thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse III, 2009, 300p
- Miller B. G., Coal energy systems, Academic Press, 2004.
- Montgomery, D.G. et al., 1981 ; Fly ash in concrete – A microstructure study. Cement and concrete research 11 (1981), PP. 591-603
- Moreno N., Querol X., Andrés J.M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicova M., Jones R., Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes, Fuel, vol. 84, pp. 1351-1363, 2005.
- Mouritzen, J., 1980. Fly ash for the cement and concrete industry (DAN.). CBL Special , 2 Publication (1980), No. 7 pp.96-105; Nordisk Betong, 1980 No.2, pp 27-36.
- Munday, J.H.L et al., 1982. Load-independent movements in OPC/PFA concrete. Proc. : int. Sympos. : The use of PFA in concrete, dept. Civ. Eng. Leeds Univ. 1982, vol1, PP. 243-254
- Naik T. R., Singh S. S., Fly ash generation and utilization - An overview, chez Published in the book "Recent Trend in Fly Ash Utilization", Ministry of Environment and Forests, Government of India, 1998.
- Nasvik, J., Pistilli, M., 2004. Are we placing too much air in our concrete? Concrete Construction - World of Concrete 49 (2) (2004) 51–55.
- NF P 11-300 : Exécution des terrassements - Classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routières
- NF P 15-301 Liants hydrauliques - Ciments courants - Composition, spécifications et critères de conformité, 1994 (annulée le 07/09/2015)
- NF P 15-302 Liants hydrauliques - Ciments à usage tropical - Composition, spécifications et critères de conformité, 2006
- NF P 15-437 Hydraulic binders. Testing technics. Characterization of cements by fluidity measurement under mortar vibration, 1987.
- NF X31-211 Caractérisation des déchets - Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification, Septembre 2012.
- NT Build 192, Concrete, mortar and cement based repair materials: chloride migration coefficient from non steady state migration experiments, Nordtest, 1999
- Ogawa K., Uchikaw H., Takemoto K., Yasui I., The mechanism of the hydration in the system C3S-pozzolana, Cement and Concrete Research, vol. 10, n° 15, pp. 683-696, 1980.

- Ohki, A., Nakajima, T., Sakaguchi, Y., Iwashita, A., & Takanashi, H. (2005). Analysis of arsenic and some other elements in coal fly ash by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*, 119(1-3), 213–7.
- Openshaw S. C., Utilization of coal fly ash, Florida University Gainesville, 1992.
- Owens P. L., Fly ash and its usage in concrete, *Concrete*, vol. 13 , n° 17, pp. 21-26, 1979.
- Ozdemir, O., Celik M.S., 2002. Characterization and recovery of lignitic fly ash byproducts from the Tuncbilek power station, *Canadian Metallurgical Quarterly* 41 (2) (2002) 143–150. ;
- P. K. Mehta, Pozzolanic and cementitious byproducts as mineral admixtures for concrete - A critical review, *ACI Special Publication*, vol. 79, 1983.
- Pandey, V. C., & Singh, N. (2010). Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 136(1-2), 16–27.
- Phileo, R.E. «Fly ash in mass concrete » ; *Proc 1st Int Symp on Fly Ash Utilization ; Pittsburg ; March 14-16, 1967 ;*
- Plowman, C., Cabrera, G.J., 1981. The influence of pulverised fuel ash on the hydration reactions of calcium aluminates. Boston : Material research society – Effects on fly ash incorporation in cement and concrete : proceedings symposium and annual meeting (Diamonds, S. (éd)). Boston, novembre 16-18, 1981, PP. 71-81.
- Polettini A., Pomia R., Sirini P., Testa F., Properties of Portland cement-stabilized MSWI fly ashes, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 88, pp. 123-138, 2001.
- Poole, A.B., 1981. Alkali-carbonate reactions in concrete. *Proc. 5th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*; Cape Town, South Africa; March 30 – April 3 1981; Paper S252/34;
- Quevauviller, H.A. van der Sloot, A. Ure, H. Muntau, A. Gomez, G. Rauret, Conclusions of the workshop: harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment, *Sci. Total Environ.* 178 (1996) 133–139.
- Ramezani pour A. A., *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability*, Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- Ramezani pour A.A. , Esmacili M., Ghahari S.A., Najafi M.H., 2013. Laboratory study on the effect of polypropylene fiber on durability, and physical and mechanical characteristic of concrete for application in sleepers. *Original Research Article. Construction and Building Materials*, Volume 44, July 2013, Pages 411-418
- Ramezani pour A.A., Khazali M.H., Vosoughi P., 2013. Effect of steam curing cycles on strength and durability of SCC: A case study in precast concrete *Original Research Article. Construction and Building Materials*, Volume 49, December 2013, Pages 807-813

- Robinson W. D., The solid waste handbook: a practical guide, John Wiley & Sons, 1986.
- Rose H.J., Russel, H.H., 1959. Flugashenverwendung in den vereinigten staaten. Mitteilungen der VGB 39 (1959), PP. 335-344. ;
- Rüdel, J. Kösters, Guidelines for Chemical Analysis Determination of the Elemental Content of Environmental Samples using ICP-MS, Ummweltbundesamt, February 2011.
- Sadowski R. S., Childs R. A., Recent developments in wood fired spreader stoker technology, Riley Stoker Corporation, Worcester, Massachusetts, 1982.
- Sbartaï, Z.M., “Caractérisation physique des bétons par radar approche neuromimetique de l’inversion”, Doctoral thesis, Toulouse and Sherbrooke universities, 2005.
- Smolka-Danielowska, D. (2010). Rare earth elements in fly ashes created during the coal burning process in certain coal-fired power plants operating in Poland - Upper Silesian Industrial Region. Journal of Environmental Radioactivity, 101(11), 965–8.
- Soerensen, E.V., 1981. Properties of concrete with fly ash cement or fly ash addition. International conference on slags and blended cements, Mons, Belgium, Sept 1981 ;
- Sow M. Valorisation de cendres volantes issues de centrales thermiques Spreader Stoker : rapport de stage de Master 2 Recherche. M2R Génie civil, Matériaux Structures. Toulouse : Université Paul Sabatier, Toulouse 3/INSA, 2012, 61p.],
- Sow M., Tribout C., Hot J., Cyr M., Stabilization of Spreader Stoker Coal Fly Ashes (SSCFA) in cavity filling grouts. WasteEng2014: 5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, Rio de Janeiro, Brazil, Août 2014.
- Sow M., Tribout C., Cyr M., Etude préliminaire environnementale de cendres volantes de charbon issues de centrales thermiques Spreader Stoker, Rapport d’activité, Août 2013.
- Sow M., Mazars V., Réau F., Nicot P., Cyr M., Valorisation de cendres issues des centrales thermiques de la Réunion, Rapport de recherche, Août 2012.
- Stanton, T.E., 1942. Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. Trans ASCE Part 2; 68:85.
- Sybertz F. and Reick P. (1991) « Effect of fly ash on the rheological properties of cement paste », Rheology of Fresh Cement and Concrete, Proceedings of the International Conference organized by the British Society of Rheology, Liverpool, March 16-29 1990, Edited by P.F.G. Banfill, E.& F.N. Spon, London, pp.13-22.
- Tikaïsky, P.J., Carrasquillo, P.M., R.L. Carrasquillo, 1988. Strength and durability considerations affecting mix proportioning of concrete containing fly ash, ACI Materials Journal. 85(6), 1988, 505–511
- Tiruta-Barna, L., Rakotoarisoa, Z., & Méhu, J. (2006). Assessment of the multi-scale leaching behaviour of compacted coal fly ash. Journal of Hazardous Materials, 137(3), 1466–78.

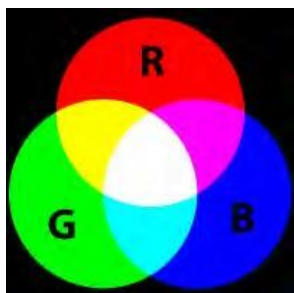
- Turn S. Q., Jenkins B. M., Jakeway L. A., Blevins L. G., Williams R. B., Rubenstein G., Kinoshita C. M., Test results from sugar cane bagasse and high fiber cane co-fired with fossil fuels, *Original Research Article Biomass and Bioenergy*, vol. 30, pp. 565-574, 2006.
- Uchikawa, H., Uchida, S., 1986. Influence of pozzolana on the hydration of C3A. Paris : Editions Septima, 1980. 7th international congress on the chemistry of cement, vol III (1980), PP. IV.24-IV.29.
- Van Brakel J. et Heertjes P. M., Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1974, Vol.17, p1093-1103
- Vassilev S. V., Vassileva C. G., A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behavior, *Fuel*, vol. 86, pp. 1490-1512, 2007.
- Vassilev S. V., Vassileva C. G., Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations, *Fuel Processing Technology*, vol. 47, n° 13, pp. 261-280, 1996.
- Venuat, M. et Alexandre J. : L'étude du comportement rhéologique de quelques cendres volantes. Paris : Centre d'études et de recherches de l'industrie des liants hydrauliques ; 1966 ;
- Venuat, M. : Ciment aux cendres volantes – Influences de la finesse des constituants sur les propriétés des ciments. In : Centre d'étude et des recherches de l'ind. des liants hydrauliques; 1965 ;
- Venuat, M. : Ciment aux cendres volantes – Influences de la proportion de cendre sur les propriétés des ciments. In : Centre d'étude et des recherches de l'ind. des liants hydrauliques ; 1962 ;
- Venuat, M., 1974. Fly ash and its use in cement and concrete. Building research establishment, department of the environment, library translation 1841, 1974, 14P.
- Viriyanmetanont, K., "Reconnaissance physique et géométrique d'éléments en béton armé par radar et réseaux de neurones artificiels", Doctoral thesis, Toulouse university, 2008
- Watt, J.D., Thorn, D. J., 1965. Composition and pozzolanic properties of pulverized fuel ashes. I. Composition of fly ashes from some British power stations and properties of their component particles. *Journal of applied chemistry* 15 (1965), PP. 585-595.
- Wesche K., Fly ash in concrete: Properties and performance (RILEM Report 7), CRC Press, 1990.
- Wierig, H. J., 1970. Untersuchungen ueber die frostbestaendigkeit von zementmoertel mit flugaschezusatz. *Beton* 20 (1970), NR. 6, PP.233-246
- Wild S., Khatib J. M., 1997. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars, *Cement and Concrete Research*, vol. 27, n° 11, pp. 137-146, 1997.

- Wogrin, A., 1960. Verwendbarkeit der oesterreichischen flugasche als teilweises zementersatzmittel. Oesterreichische ingenieur zeitschrift 3 (1960), PP.403-408. ;
- Yao Z. T., Ji X. S., Sarker P. K., Tang J. H., Ge L. Q., Xia M. S., Xi Y. Q., A comprehensive review on the applications of coal fly ash, Earth-Science Reviews, vol. 141, pp. 105-121, 2015.
- Yeboah N. N. N., Shearer C. R., Burns S. E., Kurtis K. E., Characterization of biomass and high carbon content coal ash for productive reuse applications, Fuel, vol. 116, pp. 438-447, 2014.
- Yu J., Li X., Fleming D., Meng Z., Wang D., Tahmasebi A., Analysis on characteristics of fly ash from coal fired power stations, Energy Procedia, vol. 17, pp. 3-9, 2012.
- Yuan, R.L. ; Cook, J.E., 1983.Study of of a class C fly ash. Detroit : American Concrete Institute SP-79, 1983 – Proceedings of the CANMET/ACI first international conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete. Vol 1 (1983), PP. 307-319
- Zhang, D.S., 1996. Air entrainment in fresh concrete with pfa, Cement and Concrete Composites 18 (6) (1996) 409–416.

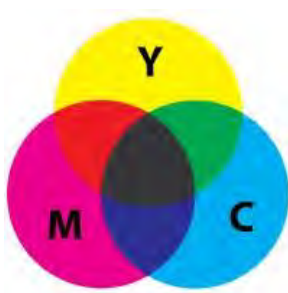
ANNEXES

ANNEXES B1

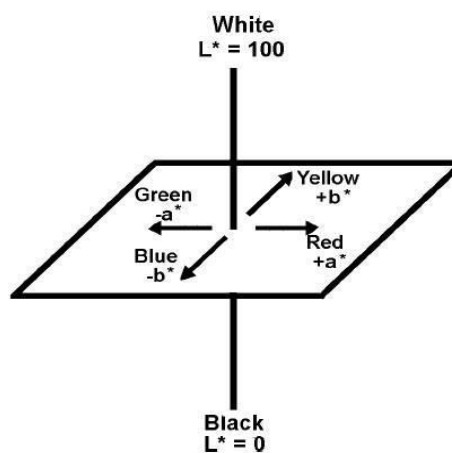
Colorimétrie [Cyr, (2013)]



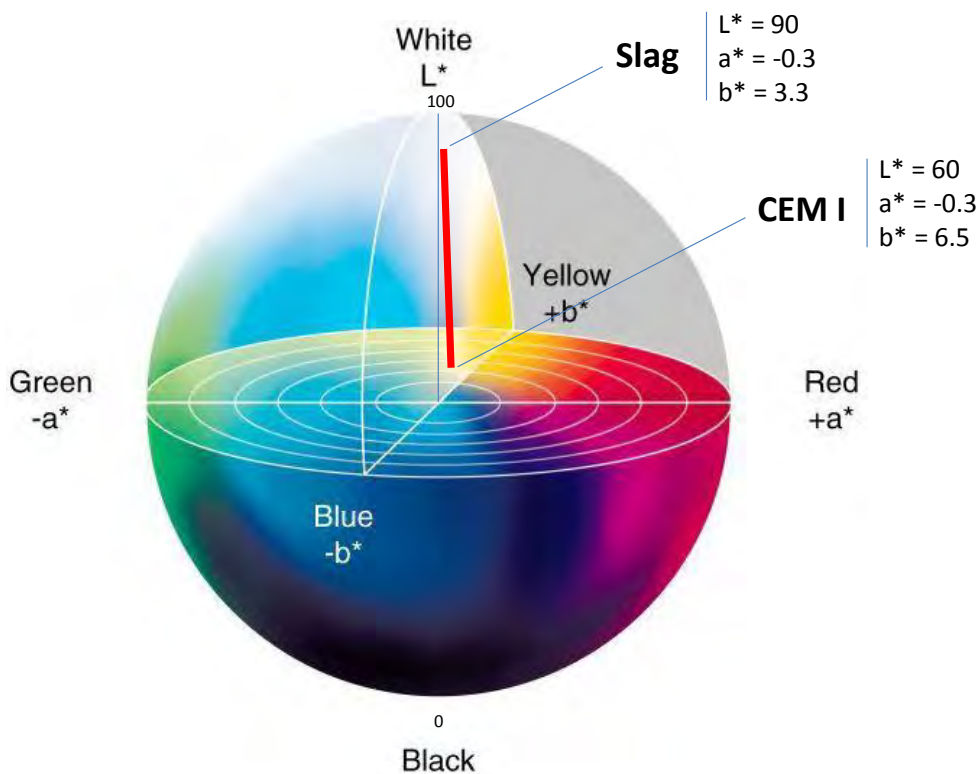
Addition des mélanges de couleurs: Trois ampoules se chevauchent dans un vide, s'additionnant ensemble pour créer du blanc.

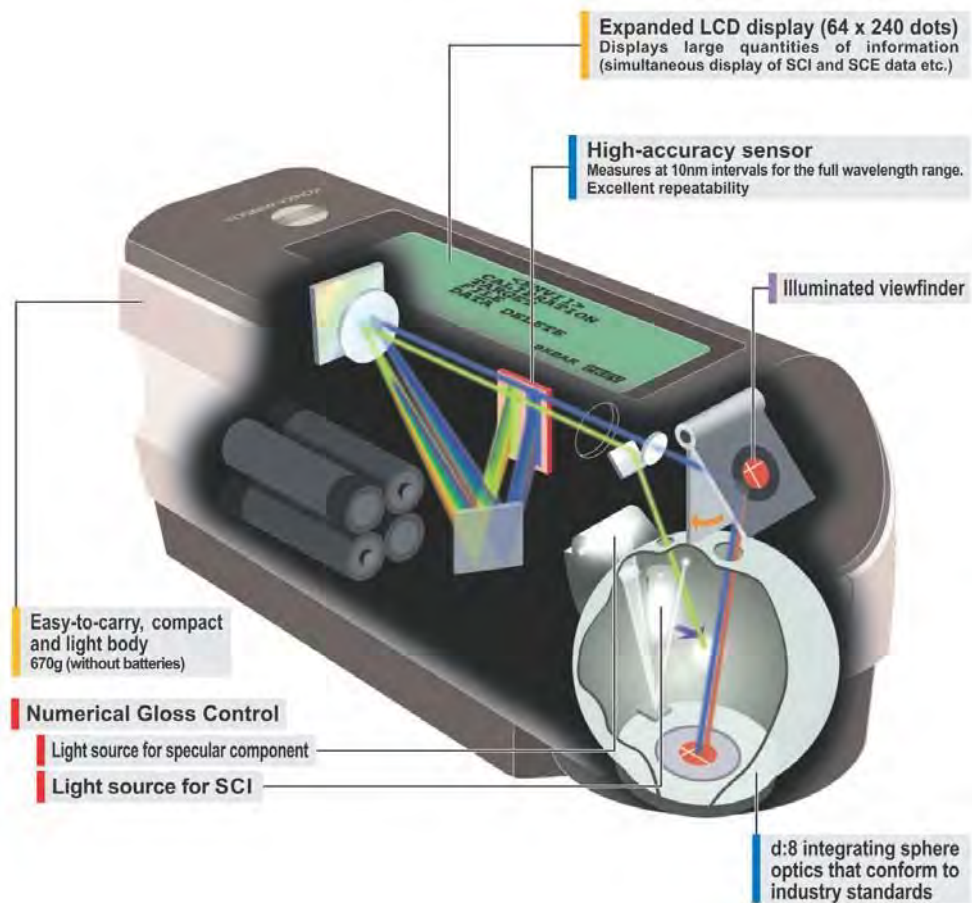


Soustraction des mélanges de couleurs: Trois taches de peinture sur un papier blanc, se soustrayant ensemble pour rendre le papier noir



espace couleur Lab, ayant une dimension L^* pour la clarté et a^* et b^* pour les dimensions de couleurs inverses





Coupe du spectrophotomètre portable Konica Minolta CM-2500d

Calcul du coefficient de migration des ions chlorures [NTB 192 (1999)]

La issue du NT Buid 192 présente comment sont mesurées les profondeurs x_{di} , après pulvérisation de l' AgNO_3 , pour calculer la profondeur x_d qui est la moyenne de 7 mesures de profondeur x_{di} .

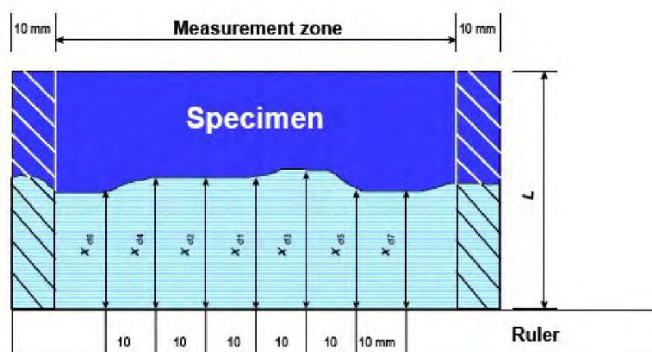


Figure A- 1 : Mesure du front d'avancement des chlorures [NTB99]

Calcul du coefficient de diffusion des ions chlorures

Le coefficient apparent de diffusion des ions chlorures est calculé selon les équations suivantes [NTB-92] :

$$\frac{D_{nssm}}{L^2} = \frac{z_{Cl} F U}{R T} \left(\frac{x_d}{L} \right)^2$$

Où :

$$D_{nssm} = \frac{R T}{z_{Cl} F U} \left(\frac{x_d}{L} \right)^2$$

Avec

- D_{nssm} : Coefficient de diffusion non permanent, m^2/s
- z_{Cl} : la valence d'activité chimique des ions chlorure ($z_{Cl} = 1$)
- F : constante de Faraday, ($F = 9.648 \times 10^4 \text{ J}/(\text{V} \cdot \text{mol})$)
- U : Tension appliquée dans l'échantillon (V)
- R : Constante des gaz parfaits, ($R = 8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$)
- T : température moyenne de l'anolyte, K;
- L : Epaisseur de béton, m
- x_d : moyenne entre les 7 valeurs de profondeur de pénétration mesurées, m;
- t : temps du test, secondes;
- c_d : concentration correspondant à la mesure de x_d ,
- c_0 : Concentration en ion chlorures dans la solution cathodique, ($c_0 \approx 2 \text{ N}$).

Cette équation est la forme finale de l'équation qui est utilisée dans la norme NT Build 192 pour évaluer en migration le coefficient de diffusion apparent en régime transitoire.

ANNEXE B2

Fiche technique CEM IIIA-P15 de la Réunion

Ciment Portland à la Pouzzolane CEM II/A-P 42,5 N CE PM-CP2 NF

Ciment produit dans l'usine Holcim du Port.

CE depuis le 02/04/2001
Certificat n°0049 -CPD- 6101
NF depuis le 20/07/1990
Certificat n°61-3S

Composition

Le ciment CEM II/A-P 42,5 N PM-CP2 est un ciment portland constitué de :
- de 85 à 94% de clinker,
- de 6% à 15% de pouzzolane naturelle extraite à la Réunion.
- de 4,5% de gypse régulateur de prise,
- de 0,040% d'ajout de moulinage EA 199.

Il satisfait aux exigences de la norme NF EN 197-1.

La présence d'une faible quantité de sulfate de calcium assure la régularité de la prise.

Caractéristiques physiques et mécaniques garanties

	Reference de l'essai	Valeurs garanties
NF + CE Début de prise (min)	NF EN 196-3	≥ 60 min
NF + CE Stabilité (min)	NF EN 196-3	≤ 10 min

Résistance mécanique à la compression

• Résistances à la compression déterminées sur mortier normalisé conformément à la norme NF EN 196-1.

	Résistance à la compression (MPa)
	28 Jours
NF + CE 42,5 N	≥ 42,5 et ≤ 62,5

Caractéristiques chimiques

- Teneur en SO₂ 3% (EN 196-2)
- Teneur en Cl⁻ ≤ 0,10% (EN 196-21)
- Teneur en S⁻ ≤ 0,2% (EN 196-2)

Marquage CE et NF

Ce ciment satisfait la norme CE et NF, ce qui garantit la conformité à la norme EN 197-1. Il répond aux exigences des normes NF P15-317 (ciments pour travaux à la mer) et NF P15-318 (ciment à teneur limitée en sulfures pour bétons précontraints). L'ensemble de ces caractéristiques satisfait les contrôles par le laboratoire d'essais des matériaux de la ville de Paris.

Emplois habituels

Béton prêt à l'emploi
Béton en élévation
Béton armé ou non
Ouvrages d'art et ouvrages courants
fondations ou travaux souterrains

Ouvrage de bâtiment
Dallages et sols industriels

Ouvrages de génie civil
Poutres précontraintes
Poteaux
Pilotis

*Fluoré par le PansoMor
CPD n°0049 -CPD- 6101
NF depuis le 20/07/1990
Certificat n°61-3S



Emplois particuliers

Environnements marins et faiblement agressifs	PM	norme NF P15-317
Bétons précontraints par pré-tension ou post-tension	CP2	norme NF P15-318

Récommandations

- Respecter les dosages et les règles de l'art de mise en œuvre.
- Éviter le contact prolongé avec la peau et les yeux.
- Porter des gants et des lunettes appropriées.
- Garder hors de la portée des enfants.



Force. Performance. Passion.

Holcim

Holcim (Réunion) S.A.
Siège social : Z.I. n°1
rue Armagnac
97420 Le Port
www.holcim.re

Tél. + 262 262 42 58 00
Fax + 262 262 42 58 01

Fiche technique plastifiant

1:1 **BASF**

We create chemistry

MasterPolyheed 520

(Anciennement PRELOM 520)

**Plastifiant réducteur d'eau, à long maintien d'ouvrabilité.****Description**

Le MasterPolyheed 520 est un adjuvant liquide, non chloré, prêt à l'emploi, destiné aux bétons de consistance S3/S4 avec long maintien d'ouvrabilité.

Le MasterPolyheed 520 est formulé à base des dernières générations d'éthers polycarboxyliques, ce qui lui confère ses qualités de réduction d'eau et de rhéologie.

Domaines d'application

Le MasterPolyheed 520 est particulièrement recommandé pour des bétons de qualité, de résistance courante, ayant besoin d'un maintien de consistance S3/S4 jusqu'à 120 minutes et sans retard de prise.

Il est cependant envisageable d'utiliser le MasterPolyheed

520 dans d'autres applications (bétons fermes - projetés - hyperfluides). Consultez votre représentant BASF CC France.

Propriétés

Le MasterPolyheed 520 bénéficie des derniers développements de la chimie des polycarboxylates, dont les avantages sont aujourd'hui reconnus au travers des superplastifiants de type MasterGlenium SKY.

La défloculation des grains de ciment, provoquée par répulsion électrostatique et par effet stérique, permet d'atteindre le niveau de réduction d'eau, de stabiliser la dispersion des grains de ciment pendant 120 minutes, donc un maintien de maniabilité sans provoquer de retard sur la prise du béton.

Sur le béton frais, l'action du MasterPolyheed 520 facilite la fabrication, le transport et la mise en place.

Sur le béton durci, l'action du MasterPolyheed 520 garantit les performances mécaniques à jeune âge et à long terme, la productivité des chantiers ainsi que l'homogénéité et l'aspect du béton grâce au maintien d'ouvrabilité pendant la phase de mise en place.

- Optimisation du rendement cimentaire
- Maintien de rhéologie sans retard de prise

- Bonne réactivité avec les ciments de type CEM III notamment ceux à base de laitiers
- Amélioration des résistances à jeune âge par temps froid comparativement aux anciennes générations de plastifiant
- Multidosage permettant une diversité d'utilisations dans les bétons courants
- Béton homogène, souple et particulièrement peu collant
- Béton traditionnel formulé à partir de granulats concassés dans sa totalité
- Bonne réactivité en présence de sables contenant des argiles

Mode d'emploi

L'effet optimal est obtenu en ajoutant le MasterPolyheed 520 lorsque le béton est déjà mouillé avec 70 % de l'eau de gâchage. Toutefois, il est possible de doser le plastifiant dans l'eau.

Compatibilité

Consultez votre Agent local BASF France - Division Construction Chemicals pour toute synergie.

Dosage**Plage d'utilisation**

0,1 à 3,0% du poids du ciment, soit 0,09 à 2,80 L pour 100 kg de ciment

La plage courante d'utilisation pour les bétons traditionnels est de 0,4 à 1,2% du poids du ciment.

En dehors de cette plage et du champ d'application du MasterPolyheed 520, en fonction de la formulation et des conditions de coulage, un retard de prise est possible. Nous vous recommandons d'effectuer des essais préalables.

Précaution d'emploi

Consulter la Fiche de Données de Sécurité.

MASTER®
»BUILDERS
„QU'ILS"

II BASF

We create chemistry

MasterPolyheed 520

(Anciennement PRELOM 520)



Plastifiant réducteur d'eau, à long maintien d'ouvrabilité.

Caractéristiques

Aspect	Liquide
Couleur	jaunâtre à brun
Masse volumique à + 20°C	1,06 ± 0,02 g/cm ³
Teneur en chlorure	< 0,1 %
Extrait sec	23,0 ± 1,2 %
Na2O eq	52 %
pH	6,0 ± 2,0

Etiquetage

Stockage

Durée de vie	Le MasterPolyheed 520 a une durée de vie de 12 mois à compter de sa date de fabrication.
Stockage	Il est recommandé de stocker le MasterPolyheed 520 dans des conditions de températures supérieures à +5°C.
Conditionnement	Le MasterPolyheed 520 est conditionné en bidon de 10 L, fût de 210 L, container de 1000 L et vrac.

BASF France SAS Division Construction Chemicals a couvert sa responsabilité civile tant en exploitation qu'après livraison de ses produits par une police d'assurance souscrite auprès de la Compagnie HDI Gerling France. Les garanties de cette police sont complétées par la police "parapluie" responsabilité civile du Groupe souscrite auprès de la société d'assurances HDI Gerling Allemagne.

BASF France SAS - Division Construction Chemicals
Z.I. Petite Montagne Sud - 10, Rue des Cévennes - Lisses - 91017 Evry Cedex
Tél. : 01 94 75 00 00 fax : 01 51 66 12 32 W.M.V.r.a.S.l.e.r.b.u.i.l.t.i.e.r.s.s.o.i.d.O.O.s.a.f.com



Nos fiches techniques ont pour objectif de vous conseiller d'après nos connaissances les plus récentes, nous nous réservons donc le droit de modifier tout moment le contenu de celles-ci.

L'emploi des produits doit être adapté aux conditions spécifiques à chaque situation. Pour toute précision complémentaire, nous vous conseillons de prendre contact avec l'une de nos agences BASF France SAS Division Construction Chemicals.

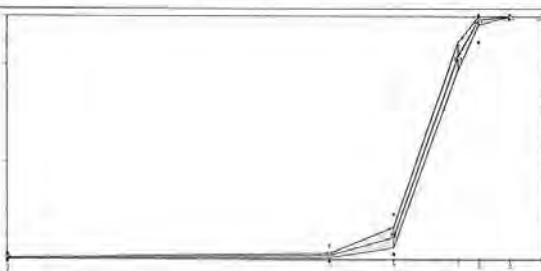
Conformément à la réglementation en vigueur, nous vous fournissons des Fiches de Données de Sécurité (FDS) automatiquement (par courrier postal ou électronique) aux clients. En dehors de cette situation, contactez votre chargé de Clientèle pour tout autre besoin de FDS.

MASTER[®]
» BUILDERS
» BUILDERS

Fiches techniques granulats

	SABLIÈRES MALET - Site de PORTET 27 avenue de Palarin 31120 Portet sur Garonne Tel: 0561728080	Fiche Technique - NOV 2014 / 01 <small>Engagement du 29/11/2014 au 28/05/2015</small>												
Page 1/1														
Gravillon 4/10R code 24 SMP														
														
Pétrographie : Alluvionnaire Siliceux de Garonne Elaboration : Roulé Lavé Site de production : PORTET SUR GARONNE														
ATTENTION ! Ce document est la propriété du producteur et ne peut être reproduit sans son autorisation. Les essais LA et MDE sont effectués sur la fraction 6.3/10.														
Partie normative <i>Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage</i>														
Classe granulaire <table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <td style="padding: 5px;">4</td> <td style="padding: 5px;">10</td> </tr> </table>	4	10	Norme NFP18-545 Art 10 - EN12620/EN13139 - Granulats pour bétons hydrauliques, mortiers	Spécification Code A sauf D code D										
4	10													
	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <th>d/2</th> <th>d</th> <th>D</th> <th>1.4D</th> <th>2D</th> <th>FI</th> </tr> <tr> <td>0.063</td> <td>2</td> <td>4</td> <td>8</td> <td>10</td> <td>14</td> </tr> </table>	d/2	d	D	1.4D	2D	FI	0.063	2	4	8	10	14	
d/2	d	D	1.4D	2D	FI									
0.063	2	4	8	10	14									
Etendue e		15		15										
Incertitude U	0.3	1	5	1	4									
V.S.S.+U	1.8	6	23	100	100									
V.S.S.	1.5	5	18	100	100									
V.S.I.	0.0	0	3	90	100									
V.S.I.-U	0.0	0	0	85	99									

Partie informative <i>Résultats de production</i>								
du 23/06/14 au 24/11/14								
	0.063	2	4	8	10	14	20	FI
Maximum	0.9	3	17	91	100	100	100	16.23
Xf+1.25xEcart-types	0.7	3	13	89	100	100	100	15.68
Moyenne Xf	0.4	2	9	84	99	100	100	14.54
Xf-1.25xEcart-types	0.1	1	5	78	97	100	100	13.39
Minimum	0.0	0	3	74	92	100	100	13.76
Ecart-type	0.26	0.7	3.4	4.6	4.7	0.0	0.0	0.916
Nombre de résultats	22	22	22	22	22	22	22	6
Norme								NFEN 933-3
Dernier	24/11/2014	24/11/2014	24/11/2014	24/11/2014	24/11/2014	24/11/2014	24/11/2014	03/11/2014



Norme NFEN 1744-1 art 12 NF P 18-545 NFEN 1744-1 art 7 NF P 18-545 NFEN 1097-2 NFEN 1097-1 NFEN 1744-1 Art 11 NFEN 1097-6 + A1 NFEN 1097-3 NFEN 1097-6 + A1 Méthode LPC37		
AS	NFEN 1744-1 art 12	0.0005 % (20/05/2014) < 0.2
Ba	NF P 18-545	0.0 % (01/04/2014) < 1
C	NFEN 1744-1 art 7	0.0005 % (20/05/2014) < 0.01
Imf	NF P 18-545	0.00 % (01/04/2014) < 0.1
LA	NFEN 1097-2	17 au 14/10/2014 < 30
MDE	NFEN 1097-1	12 au 14/10/2014
S	NFEN 1744-1 Art 11	0.05 % (20/05/2014) < 0.4
MVd	NFEN 1097-6 + A1	2.67 Mg/m3 (20/05/2014)
MVV	NFEN 1097-3	1.61 Mg/m3 (11/05/2014)
WA24	NFEN 1097-6 + A1	1.08 % (20/05/2014) < 2.5
Na2Oeq	Méthode LPC37	0.0010 % (04/03/2014)

Le producteur :

Document remis à :

ANNEXE C1

Arrêté ministériel du 28/10/2010 [A.M. (2010)]



Environnement

RAPPORT D'ANALYSE

N° de rapport d'analyse : AR-13-LK-033586-01 Version du: 31/05/2013 Page 2/6
 Dossier N°: 13E020255 Date de réception : 21/05/2013
 Référence Dossier :

N° Echantillon : 001 Limites de Quantification
 Date de prélèvement :
 Début d'analyse : 21/05/2013
 Température à réception :

Préparation Physico-Chimique

LS896 : Matière sèche
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

%P.S. 761

Sol. 0.1

Gravimétrie NF ISO 11465

XXS07: Refus Pondéral à 2 mm
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

%P.S. 3.88

Sol. 1

NF ISO 11464

XXS06 : Séchage à 40°C
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

NF ISO 11454

Hydrocarbures totaux

LS919 : Hydrocarbures totaux (4 tranches) (C10-C40)

Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Extr. Jct/01/1 Hxanc1, Actonc et dosage par GC/MS NF EN 14039
 Indice Hydrocarbures (C10-C40) mg/l-g MS

15.0

HCT (nC10 - nC16) (Calcul)

mg/kg MS

HCT (>nC16 - oC22) (Calcul)

mg/l-g MS

<4

HCT (>nC22 - oC30) (Calcul)

mg/kg MS

Hcr (>nC30 - nC40) (Calcul)

mg/kg MS

<4

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

LSA33: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (16 HAPs)

Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Sol. 0.05

Sol. 0.05

Sol. 0.05

Sol. 0.05

Sol. 0.05

Anthracène

<2.75

Sol. 0.05

Sol. 0.05

Pyrène

mg/kg MS

<2.75

Sol. 0.05

Benzo(a)anthracène

mg/kg MS

<2.75

Sol. 0.05

Chrysène

mg/kg MS

<2.75

Sol. 0.05

Benzo(b)fluoranthène

mg/kg MS

<2.75

Sol. 0.05

Benzo(k)fluoranthène

mg/kg MS

<2.75

Sol. 0.05

001 : Echantillon

cofrac

Eurofins Analyses pour l'environnement - Site de Saveme
 5, rue d'otterswiller - 68000 Saveme
 Tél 03 88 91 19 11 - fax 03 88 91 65 31 - site web : www.eurofins.fr/env
 SAS au capital de 1 632 800 € - APE 71208 - RCS SAVERNE 422 998 971

ACCREDITATION
 No. 1-1488
 Site de saveme
 Portée d'application sur
 www.cofrac.fr E S SAIS

RAPPORT D'ANALYSE

N° de rapport d'analyse : AR-13-LK-033586-01 Version du : 31/05/2013 Page 3/6
 Dossier N° : 13E020255 Date de réception : 21/05/2013
 Référence Dossier :

N° Echantillon : 001 Limites de Quantification
 Date de prélèvement :
 Début d'analyse : 21/05/2013
 Température à réception :

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

LSA33 : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (16 HAPs)

Analyse réalisée sur le site de Savanne NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Extraction Hexane/Acéton et dosage par GC/MS - XP X 33-012
 Benzo(a)pyrène mg/kg MS

<2.75

Sol 0.05

Dibenzo(ah)anthracène

mg/kg MS

<2.75

Sol 0.05

Benzo(gh)Péflène

mg/kg MS

<2.75

Sol 0.05

Indéno(1.2.3-c.d)pyrène

mg/kg MS

<2.75

Sol 0.05

Somme des HAP

mg/kg MS

<44.0

Polychlorobiphenyls (PCB!)

LSA42 : PCB congénères réglementaires (7)

Analyse réalisée sur le site de Savanne NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Extraction HX/ao/Acéton et dosage par GC/MS - XP X 33-012
 PCB 28 mg/kg MS

<0.01

Sol 0.01

PCB 52

mg/kg MS

<0.01

Sol 0.01

PCB 101

mg/kg MS

<0.01

Sol 0.01

PCB 118

mg/kg MS

<0.01

Sol 0.01

PCB 138

mg/kg MS

<0.01

Sol 0.01

PCB 153

mg/kg MS

<0.01

Sol 0.01

PCB 180

mg/kg MS

<0.01

Sol 0.01

SOMME PCB (7)

mg/kg MS

<0.07

Composés Volatils

LSA46 : B.E.X par Head Space/GC/MS

Analyse réalisée sur le site de Savanne NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Extraction mChao/Liquide et dosage par HS/GC/MS - NF ISO 2215
 Benzène mg/kg MS

<0.05

Sol 0.05

Toluène

mg/kg MS

<0.05

Sol 0.05

Ethybenzène

mg/kg MS

<0.05

Sol 0.05

m+pXylène

mg/kg MS

<0.05

Sol 0.05

o-Xylène

mg/kg MS

<0.05

Sol 0.05

Lixiviation

LSA36 : Lixiviation 1x24 heures (broyage par concasseur à mâchoires)

Analyse réalisée sur le site de Savanne NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Lixiviation (10VJ-g) - NF EN 12457-2
 Lixiviation 1x24 heures

Refus pondéral 4 mm

% P.B.

12.7

Sol 0.1

001 : Echantillon

cofrac

Eurofins Analyses pour l'Environnement Site de Savanne
 5, rue d'Otterswiller - 67700 Savanne
 Tél 03 88 91 19 11 - fax 03 88 91 65 31 - site web : www.eurofins.fr/env
 SAS au capital de 1632 800 € - APE 71208 - RCS SAVERNE 422 998 971

ACCREDITATION
 N° 1-1488
 Site de Savanne
 Portée disponible sur
 www.cofrac.fr

ESSA I S

RAPPORT D'ANALYSE

N° de rapport d'analyse : AR-13-LK-033586-01 Version du : 31/05/2013 Page 4/6
 Dossier N° : 13E020255 Date de réception : 21/05/2013
 Référence Dossier :

N° Echantillon : 001 Limites de Quantification
 Date de prélèvement :
 Début d'analyse : 21/05/2013
 Température à réception :

Uxivation

XXS4D : Lixi : Pesée échantillon lixiviation Analyse réalisée sur le site de Saverny NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488
 Volume ml 240
 Masse 25.9

Analyses immédiates sur éluat

LSQ13: Mesure du pH Analyse réalisée sur le site de Saverny NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488
 Potentiomètre - NF EN ISO 10523 INFEN 115192
 pH (Potentiel d'Hydrogène) 9.1
 Température de mesure du pH 18

LSQ02 : Conductivité à 25°C Analyse réalisée sur le site de Saverny NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488
 Méthode à la sonde - NFEN 27888/ NF EN 16192
 Conductivité corrigée automatiquement à 25°C IJSicm 1360
 Température de mesure de la conductivité °C 18.6

LSM46 : Résidu sec à 105°C (Fraction soluble) Analyse réalisée sur le site de Saverny NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488
 Gravimétrie - NFEN 16192
 Résidus secs à 105 °C mg/10gMS 12600 Sol -2000
 Résidus secs à 105°C (calcul) % MS 1.3 Sol 0.2

Indices de pollution sur éluat

LSM68 : Carbone Organique par oxydation (COT) mg/kg MS <51 Sol 0
 Analyse réalisée sur le site de Saverny NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488
 Oxydation à 121°C pendant 10 minutes NF EN 1484 & 11H92 (soit NF EN 1484 mod (sédiments))
 LS04Y : Chlorure mg/kg MS 101 Sol 10
 Analyse réalisée sur le site de Saverny NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

LSN71 : Fluorure mg/kg MS 6.00 Sol 5
 Analyse réalisée sur le site de Saverny NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488
 Spectrophotométrie visible automatique - Méthode misme MOENVI/P/32 sur NF EN ISO 15682 (T 90-082) NF EN 16192 (pour sols et cendres et poussières)
 Adapté NF EN ISO 75682/NFEN 16192 (pour sédiments et boues)

LS04Z : Sulfate mg/kg MS 7490
 Analyse réalisée sur le site de Saverny NF EN ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488
 Méthode spectrophotométrique - Polychlorure - NF T 90-004 (Sol adapté sur sédiments) NFEN 16192

001 : Echantillon

cofrac

Eurofins Analyses pour l'Environnement Site de Saverny
 5, rue d'Otterswiller - 67700 Saverny
 Tél 03 88 91 1911 - fax 03 88 916 531 - site web : www.eurofins.fr/env
 SAS au capital 1 632 800 € - APE 71208 - RCS SAVERNE 422 998 971

ACCREDITATION
 N° 1-1488
 Site de Saverny
 Portée disponible sur
 www.cofrac.fr

ESSAIS

RAPPORT D'ANALYSE

N° de rapport d'analyse : AR-13-LK-033586-01 Version du : 31/05/2013 Page 5/6
 Dossier N° : 13E020255 Date de réception: 21/05/2013
 Référence Dossier :

N° Echantillon 001 Limites de Quantification
 Date de prélèvement :
 Début d'analyse : 21/05/2013
 Température à réception :

Indices de pollution sur éluat

Spectrométrie vis-à-vis automatisée - r00t0n0e iiii#Jme
 MOIENVIP/32 selon NF T10...0401NFEN 16102 (pour sols et
 cendres et poussières)
 Adaptation NF T90...040/NFEN 16192 (pour s&s;Jimentet
 boues)

LSM90 : Indice phénol mg/kg MS " <0.51
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Flux cor/mu -NF EN 16192 -NFEN ISO 14402 (surtout), ou
 adapté sur: s6d&boue)

Métaux sur éluat

LSM04 : Arsenic (As) mg/kg MS " 0.23
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Dosage par ICP/AES -NF EN ISO 11885/NF EN 16192

LSM05 : Baryum (Ba) mg/kg MS 1.78
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Dosage par ICP/AES -NF EN ISO 11885/NF EN 16192

LSM11 : Chrome (Cr) mg/kg MS 0.20
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Dosage par ICP/AES -NF EN ISO 11885/NF EN 16192

LSM13 : Cuivre (Cu) mg/kg MS <0.20
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Dosage par ICP/AES -NF EN ISO 11885/NF EN 16192

LSM19 : Molybdène (Mo) mg/kg MS 4.45
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN

Dosage par ICP/AES -NF EN ISO 11885

LSM20 : Nickel (Ni) mg/kg MS " <0.10
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Dosage par ICP/AES -NF EN ISO 11885/NF EN 16192

LSM22 : Plomb (Pb) mg/kg MS <0.10
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Dosage par ICP/AES -NF EN ISO 11885/NF EN 16192

LSM35 : Zinc (Zn) mg/kg MS <0.20
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Dosage par ICP/AES -NF EN ISO 11885/NF EN 16192

LS04W : Mercure (Hg) mg/kg MS <0.001
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Dosage par ICP/MS -NF EN ISO 17794-2 / NF EN 16192

LSM97 : Antimoine (Sb) mg/kg MS 0.11
 Analyse réalisée sur le site de Saveme NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

001 : Echantillon

cofrac

Eurofins Analyses pour l'Environnement - Site de Saveme
 5, rue d'Otterswiller - 67700 Saveme
 Tél 03 88 91 1911 - fax 03 88 916 531 - site web : www.eurofins.fr/env
 SAS au capital de 1632 800 € - APE 71208 - RCS SAVERNE 422 998 971

ACCREDITATION
 N° 1 -
 1488
 Site de Saveme
 Portée disponible sur
 www.cofrac.fr
 ESSAIS

RAPPORT D'ANALYSE

N° de rapport d'analyse : AR-13-LK-033586-01 Version du : 31/05/2013 Page 6/6
 Dossier N° : 13E020255 Date de réception : 21/05/2013
 Référence Dossier :

N° Echantillon : 001 Limites de Quantification
 Date de prélèvement :
 Début d'analyse : 21/05/2013
 Température à réception :

Métaux sur éluat

Dosage par CPIMS - NF EN ISO 17294-2/NF EN 16792

LSN05 : Cadmium (Cd) mg/kg MS * <0.002 Sol 0.002
 Analyse réalisée sur le Site de Saverny NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Dosage par CPIMS - NF EN ISO 17294-2/NF EN 16792

LSN41 : Sélénium (Se) mg/kg MS 0.36 Sol 0.01
 Analyse (évaluée) sur le Site de Saverny NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488

Dosage par CP/MS - NF EN ISO 2294-2/NF EN 18192

Indices de pollution

LSOBX : Carbone organique total mg/kg MS * 237000 Sol 1000
 (COT) par combustion sèche
 Analyse réalisée sur le Site de Saverny NF EN
 ISO/IEC 17025:2005 COFRAC 1-1488
 Combustion sèche - NF ISO 10694

La reproduction de ce document n'est autorisée que sous sa forme intégrale. Il comporte 6 page(s). Le présent rapport ne concerne que les objets soumis à essai.
 L'accréditation du COFRAC atteste de la compétence du laboratoire pour les seuls essais couverts par l'accréditation qui sont identifiés par :

Laboratoire agréé par le ministère chargé de l'environnement, ponctuellement disponible sur <http://www.labeauccolofie.gouv.fr>

Laboratoire agréé pour la réalisation des prélèvements et des analyses terrain. Vous des analyses des paramètres du contrôle sanitaire des eaux - portée détaillée de l'agrément disponible sur demande.

Laboratoire agréé par le ministère chargé des installations classées par arrêté du JO du 07/07/2011. Mention des types d'analyses pour lesquels l'agrément a été délivré sur www.eurofins.fr ou disponible sur demande.



Rui Ventura
 Responsable Département

001 : Echantillon

cofrac

Eurofins Analyses pour l'environnement Site de Saverny
 5, rue d'Otterswiller - 67700 Saverny
 Tél 03 88 91 1 911 - fax 03 88 916 531 - site web : www.eurofins.fr/tenv
 SAS au capital de 1632 800 € - APE 71208 - RCS SAVERNE 422 998 971

ACCREDITATION
 N° 1 -
 1488
 Site de Saverny
 Portée disponible sur
www.cofrac.fr ESSAIS

ANNEXE C2

Compositions chimiques (calculées à partir des compositions des matériaux)

Compos en % massiques	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	F	SO ₃	Perte au feu (%)	total
TEMOIN	20,7	66,5	5,1	3,4	0,4	0,2	2,0	0,1	0,3	0,1	0,0	2,8	1,6	102,9
CEM II/A-P15 (B.S.)	24,8	58,4	6,5	4,4	0,6	0,6	2,0	0,1	0,5	0,1	0,0	2,7	1,9	102,9
CEM II/B-P30 (B.S.)	29,6	49,1	8,2	5,6	0,9	1,2	2,1	0,1	0,8	0,2	0,0	2,6	2,4	102,8
CEM II/A-V15 (B.S.)	22,3	58,2	7,0	3,4	0,4	0,2	1,8	0,0	0,4	0,3	0,0	2,8	5,2	102,0
CEM II/A-V20 (B.S.)	23,0	55,0	7,7	3,4	0,3	0,2	1,8	0,0	0,4	0,4	0,0	2,8	6,7	101,6
CEM II/B-V25 (B.S.)	23,6	51,9	8,4	3,3	0,3	0,2	1,7	0,0	0,5	0,5	0,0	2,8	8,1	101,2
CEM II/B-V30 (B.S.)	24,3	48,7	9,1	3,3	0,3	0,2	1,6	0,0	0,5	0,6	0,0	2,8	9,5	100,9
CEM II/B-V35 (B.S.)	24,9	45,5	9,8	3,3	0,3	0,2	1,6	0,0	0,6	0,6	0,0	2,8	10,9	100,5
CEM II/A-V*15 (B.S.)	22,3	58,2	7,0	3,4	0,4	0,2	1,8	0,0	0,4	0,3	0,0	2,8	5,2	102,0
CEM II/B-V*30 (B.S.)	24,3	48,7	9,1	3,3	0,3	0,2	1,6	0,0	0,5	0,6	0,0	2,8	9,5	100,9
CEM V/A (S20-V20)	25,5	48,6	9,2	2,8	0,4	0,2	3,2	0,1	0,5	0,4	0,2	2,7	7,1	100,8
CEM V/A (S20-P20)	29,2	48,9	8,6	4,4	0,8	0,9	3,5	0,1	0,6	0,1	0,2	2,6	2,3	102,1
CEM II/A-M (P5-V15)	23,7	55,1	7,5	3,7	0,4	0,3	1,8	0,1	0,5	0,3	0,0	2,8	5,7	101,9
CEM II/B-M (P5-V20)	24,4	51,9	8,3	3,7	0,4	0,3	1,8	0,1	0,5	0,4	0,0	2,8	7,1	101,5
CEM IV/A- (P10-V25)	26,6	45,6	9,5	4,0	0,5	0,5	1,7	0,1	0,6	0,5	0,0	2,7	8,6	101,1
CEM V/A (S20-P10-V10)	27,1	49,4	8,8	3,6	0,6	0,5	3,3	0,1	0,5	0,3	0,2	2,6	4,5	101,5
CEM V/A (S20-P10-V20)	28,4	43,0	10,2	3,5	0,5	0,5	3,2	0,1	0,6	0,4	0,2	2,6	7,4	100,8

Distributions granulométriques des ciments de laboratoire

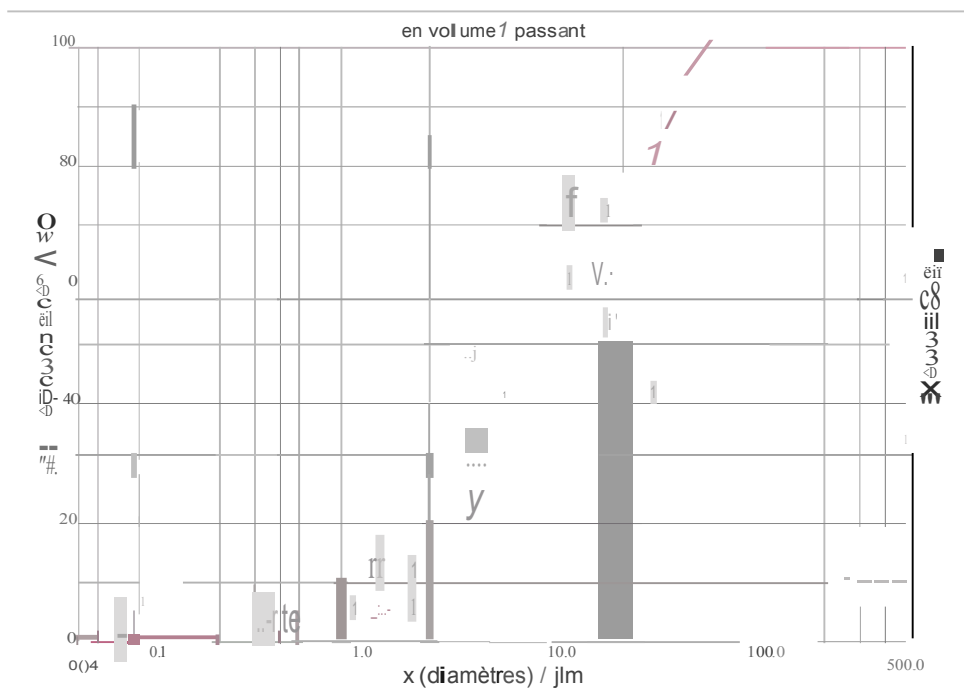


DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

CLAS 1090 Liquide

Gamme : 0.04 μ m - 500.00 μ m 1100 Classes

Reléchantillon	: CEM II AP15	Ultrasons	: 0 s
Sample Name	: ciment	Obscuration	: 19%
Sample type		Diamètre à 10%	: 1.82 μ m
Commentaires	: US 2*30s	Diamètre à 50%	: 10.58 μ m
Liquide	: Ethanol	Diamètre à 90%	: 35.90 μ m
Agent dispersant		Diamètre moyen	: 15.24 μ m
Opérateur	: CYR	Mie	: 1.730-0.100/1.361
Société		Densité/Facteur	
Lieu		Surface spécifique	
Date : 10/12/2014	Heure : 03:41:11	Dilution automatique	: Non / Non
Index mesure	: 1654 (1650)	Mesure/Ring	: 45s/45s/4
Database name	: Granulog	NomSOP	: Standard Fraunhofer



tr-sée : 3364 1 Rel : 2.rt83.m0.88A1818160011854-um699.10.10.1Fh20.10.10.Bhf0-Q.Q.Q.0.0.0.15gt0.0.9.10.1.10.P6500.t:t.O.N.ON 9.20.635

ANNEXES C2

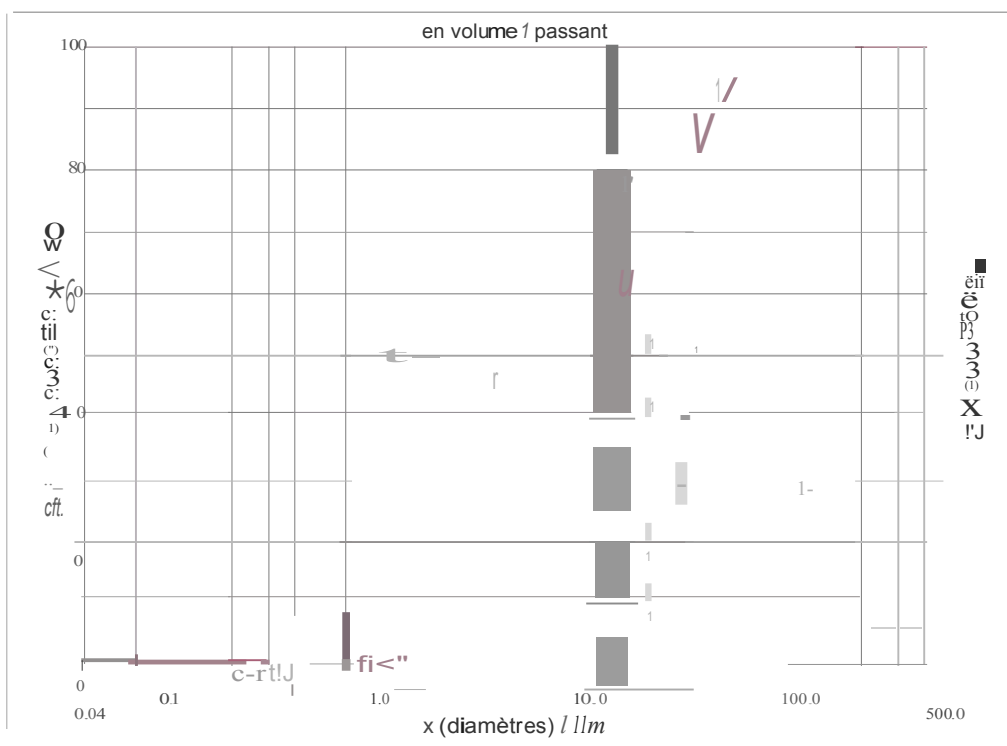


DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

CILAS 1090 Liquide

Gamme : 0.04 m - 500.00 m / 100 Classes

Ret échantillon	: CEM II AV15	Ultrasons	: 0 s
Sample Name	: ciment	Obscuration	: 13 %
Sample type		Diamètre à 10%	: 2.06 m
Commentaires	: US 3*30s	Diamètre à 50%	: 11.33 m
Liquide	: Ethanol	Diamètre à 90%	: 38.75 m
Agent dispersant		Diamètre moyen	: 16.40 m
Opérateur	: CYR	Mie	: 1.730-0.100/1.361
Société		Densité/Facteur	: Lieux
		Surface spécifique	: -----
Date : 10/12/2014	Heure : 04:21:47	Dilution automatique	: Non / Non
Index mesure	: 1656 (1651)	Mesure/Rinç.	: 45s/45s/4
Database name	: Granulog	Nom SOP	: Standard Fraunhofer



: 3064 1 Rel : 2.183m088A18H/600/1656lm 699.10.10.1Fh.20.10.10.BVO 0.0.0.0.15g10.0.9.10.1.10.P6500. L 10.NON 9.201635

ANNEXES C2

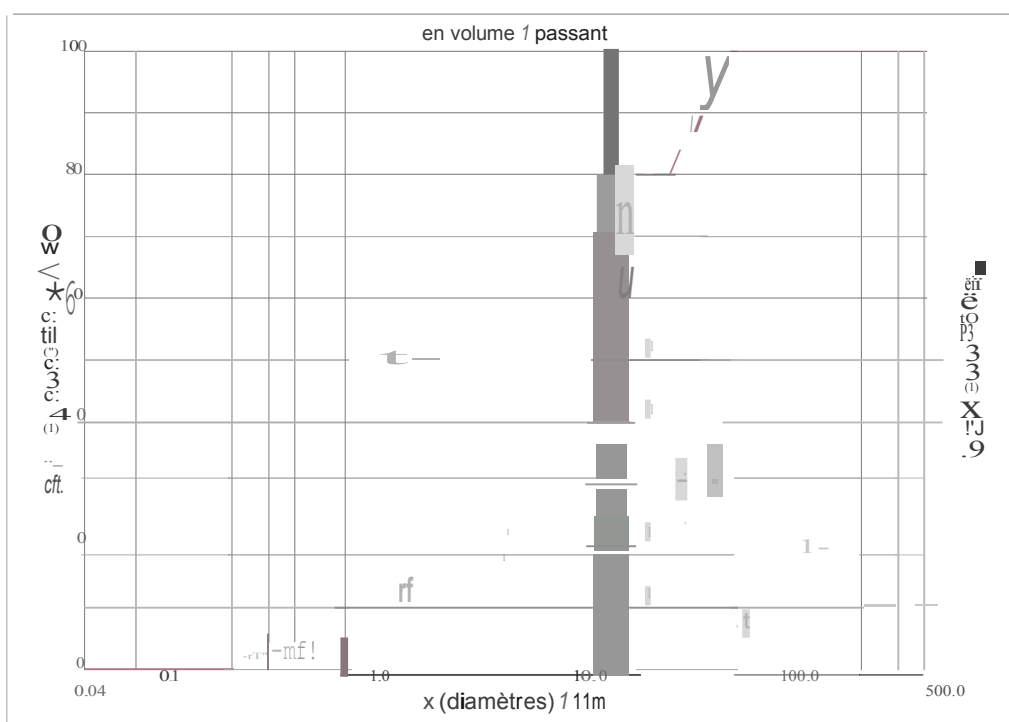


DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

CILAS 1090 Liquide

Gamme: 0.04 m - 500.00 m / 100 Classes

Ret échantillon	: CEM II BV 35	Ultrasons	: 0	s
Sample Name	: ciment	Obscuration	: 15%	
Sample type		Diamètre à 10%	: 2.27	m
Commentaires	: US3*30s	Diamètre à 50%	: 11.67	m
Liquide	: Ethanol	Diamètre à 90%	: 34.05	m
Agent dispersant		Diamètre moyen	: 15.29	m
Opérateur	: CYR	Mie	: 1.730-0.100/1.361	
Société		Densité/Facteur1r	-----	Lieu
		Surface spécifique	-----	
Date: 10/12/2014	Heure : 04:21:49	Dilution automatique	: Non	1 Non
Index mesure	: 1657 (1652)	Mesure/Rinç.	: 45s/45s/4	
Database name	: Granulog	Nom SOP	: Standard Fraunhofer	



:3064

1 Rel :2,r183,m088A18Hi/6.00/1657"Im 69.9.10.10.1Fh.20.10.10.BtVO-0.0.0.Oil600.0.15gi0.0.9.10.1.10.P6500. 1.10.N.ON 9.20/635

ANNEXES C2

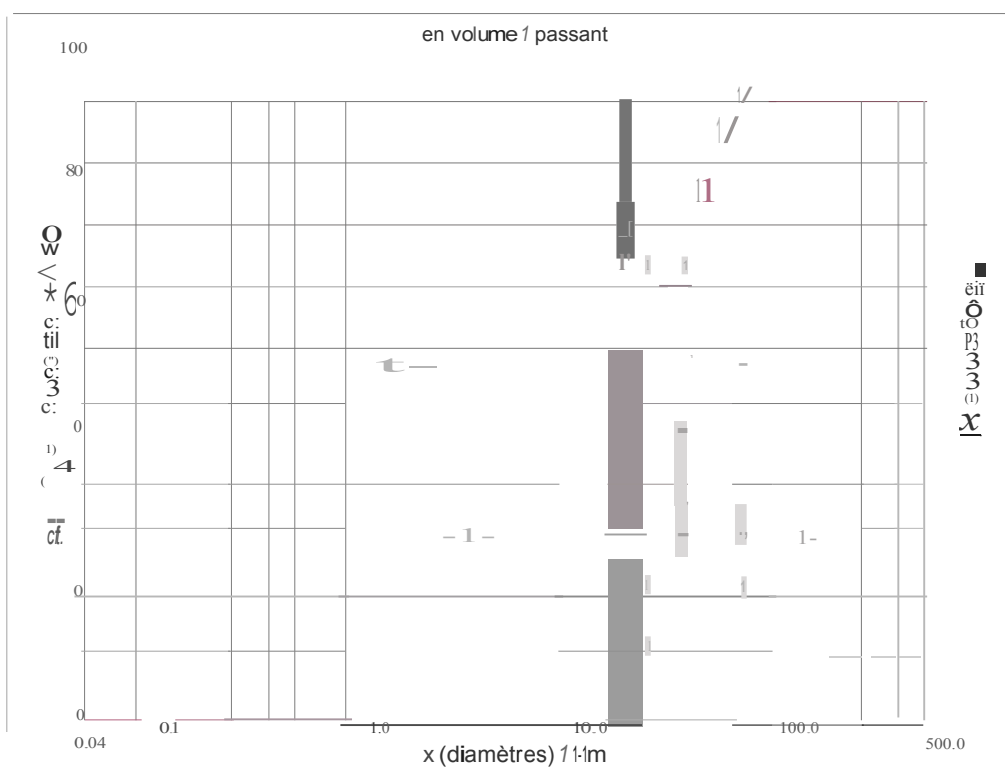


DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

CILAS 1090 Liquide

Gamme: 0.04 m - 500.00 m / 100 Classes

Ret échantillon	: CEM II 8 P30 indus	Ultrasons	: 0 s
Sample Name	: ciment	Obscuration	: 7%
Sample type		Diamètre à 10%	: 3.13 m
Commentaires	: US 4*30s	Diamètre à 50%	: 17.42 m
Liquide	: Ethanol	Diamètre à 90%	: 48.61 m
Agent dispersant		Diamètre moyen	: 22.25 m
Opérateur	: CYR	Mie	: 1.700-0.100/1.361
Société		Densité/Facteur	: - - - - -
Lieu		Surface spécifique	: - - - - -
Date : 28/05/2015	Heure : 22:52:12	Dilution automatique	: Non / Non
Index mesure	: 1746 (1733)	Mesure/Rinç.	: 45s/45s/4
Database name	: Granulog	Nom SOP	: Standard Fraunhofer



:3064

1 Rel :2.r183.m088A18Hi/600/17461m 699.10.10.1Fh.20.10.10.BrVO-0.0.0.011600.0.15g10.0.9 IO1_IO.P6500.1_IO.N.ON 9.20/635

ANNEXES C2

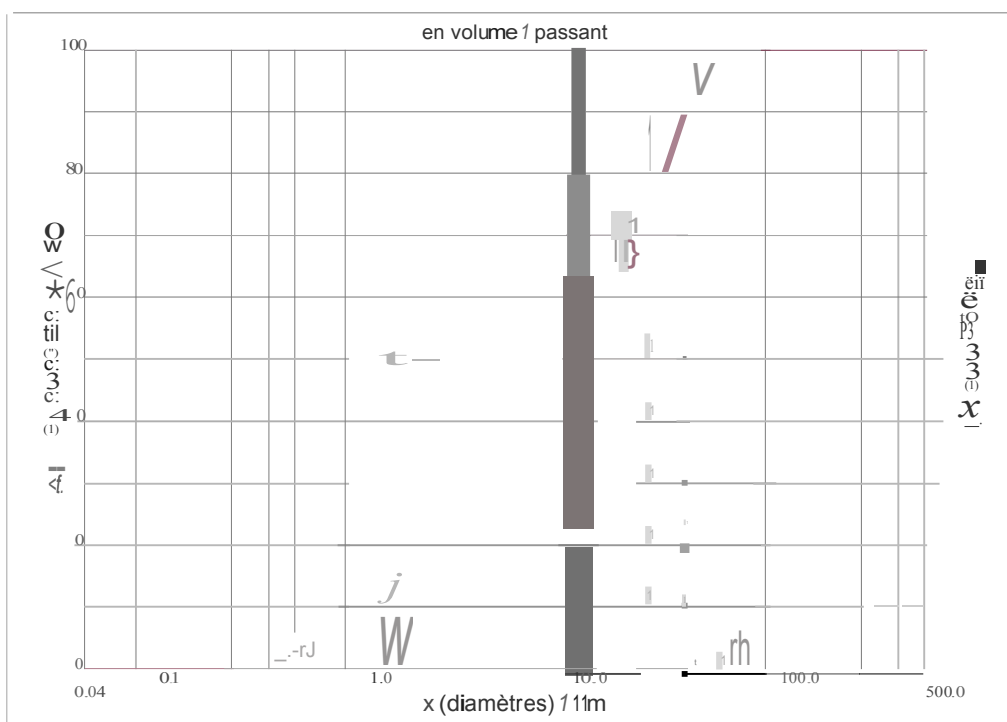


DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

CILAS 1090 Liquide

Gamme: 0.04 m - 500.00 m / 100 Classes

Ret échantillon	: CEM II 8 P30 8.S.	Ultrasons	: O s
Sample Name	: ciment	Obscuration	: 10 %
Sample type		Diamètre à 10%	: 2.11 m
Commentaires	: US 2*30s	Diamètre à 50%	: 10.66 m
Liquide	: Ethanol	Diamètre à 90%	: 27.82 m
Agent dispersant		Diamètre moyen	: 13.06 m
Opérateur	: CYR	Mie	: 1.700-0.100/1.361
Société		Densité/Facteur	: ----- Lieu
Date : 28/05/2015	Heure : 22:51:56	Surface spécifique	: -----
Index mesure	: 1740 (1727)	Dilution automatique	: Non / Non
Database name	: Granulog	Mesure/Rinç.	: 45s/45s/4
		Nom SOP	: Standard Fraunhofer



:3064

1 Rel :2.r183.m088A18Hi6.001740"m 69.9.10.10.1Fh.20.10. 10.BIVO-0.0.0.0/600.0.15 gi0.0.9.10.1.10.P6500. 1.10.NON 9.20/635

ANNEXES C2

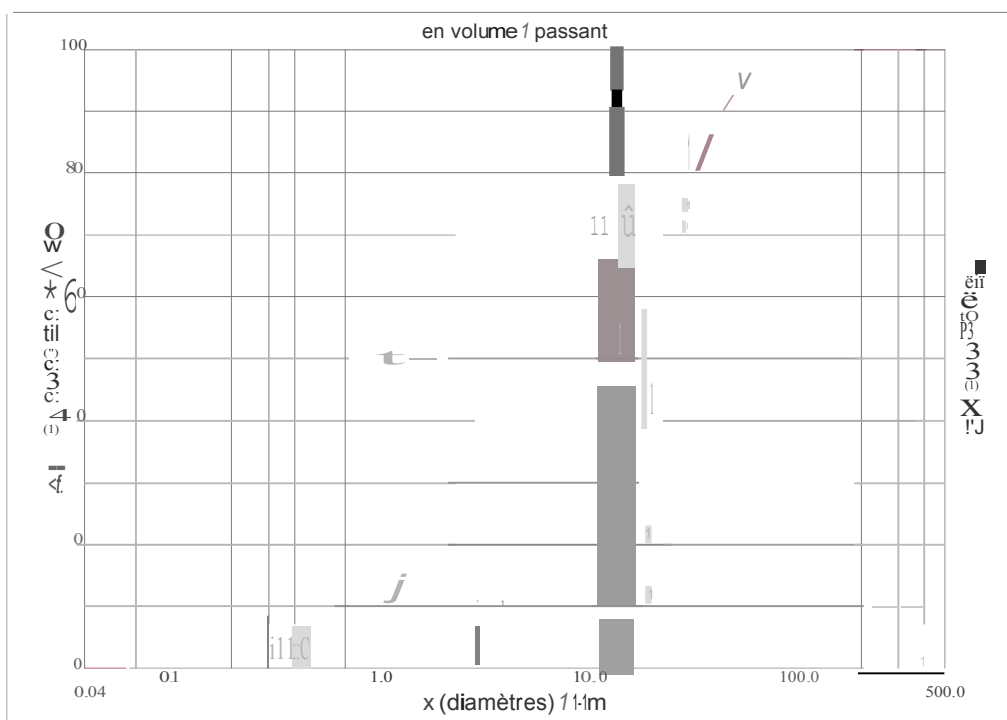


DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

CILAS 1090 Liquide

Gamme : 0.04 m - 500.00 m / 100 Classes

Ret échantillon	: CEM IV A P20 S20 B.S.	Ultrasons	: 0	s
Sample Name	: ciment	Obscuration	: 9%	
Sample type	:	Diamètre à 10%	: 2.36	m
Commentaires	: US 2*30s	Diamètre à 50%	: 12.84	m
Liquide	: Ethanol	Diamètre à 90%	: 43.31	m
Agent dispersant	:	Diamètre moyen	: 18.51	m
Opérateur	: CYR	Mie	: 1.700-0.100/1.361	
Société	:	Densité/Facteur	: ---	
Lieu	:	Surface spécifique	: -----	
Date : 28/05/2015	Heure : 22:51:59	Dilution automatique	: Non / Non	
Index mesure	: 1741 (1728)	Mesure/Rinç.	: 45s/45s/4	
Database name	: Granulog	Nom SOP	: Standard Fraunhofer	



= 3064

! Rel :2,r183.m088A18Hi6/00/1741"lm 69.9.10.10.1Fh20.10.10.BtV0.0.0.0/16000.15gi0.0.9.101.10.P65001.10.N.ON 9.20/635

ANNEXES C2

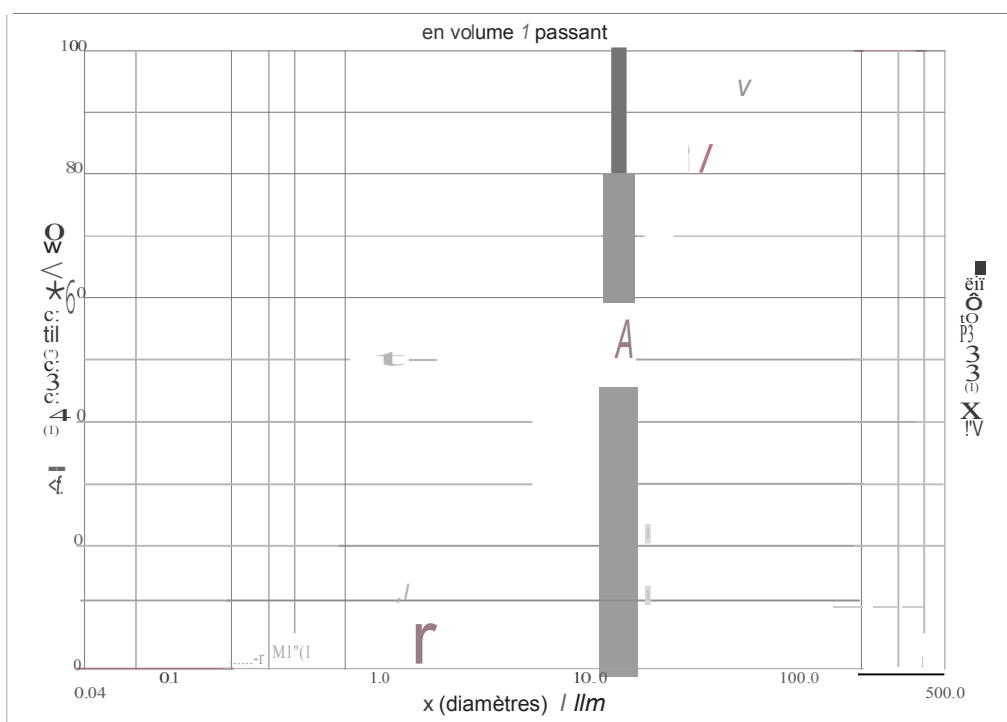


DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

CILAS 1090 Liquide

Gamme: 0.04 m - 500.00 m / 100 Classes

Ret échantillon	: CEM IV A S20 V20 B.S.	Ultrasons	: O s
Sample Name	: ciment	Obscuration	: 9%
Sample type	:	Diamètre à 10%	: 2.60 m
Commentaires	: US 2*30s	Diamètre à 50%	: 13.98 m
Liquide	: Ethanol	Diamètre à 90%	: 45.29 m
Agent dispersant	:	Diamètre moyen	: 19.63 m
Opérateur	: CYR	Mie	: 1.700-0.100/1.361
Société	:	Densité/Facteur	: ---
Lieu	:	Surface spécifique	: -----
Date : 28/05/2015	Heure : 22:52:02	Dilution automatique	: Non / Non
Index mesure	: 1742 (1729)	Mesure/Rinç.	: 45s/45s/4
Database name	: Granulog	Nom SOP	: Standard Fraunhofer



= 3064 | Rel : 2.183.m088A18Hi/600/17421m 69.9.10.10.1Fh.20.10. 10.B\VO-0.0.0/16000.15g10.0.9.10.1.10.P65001.10.N.ON.9.20/635

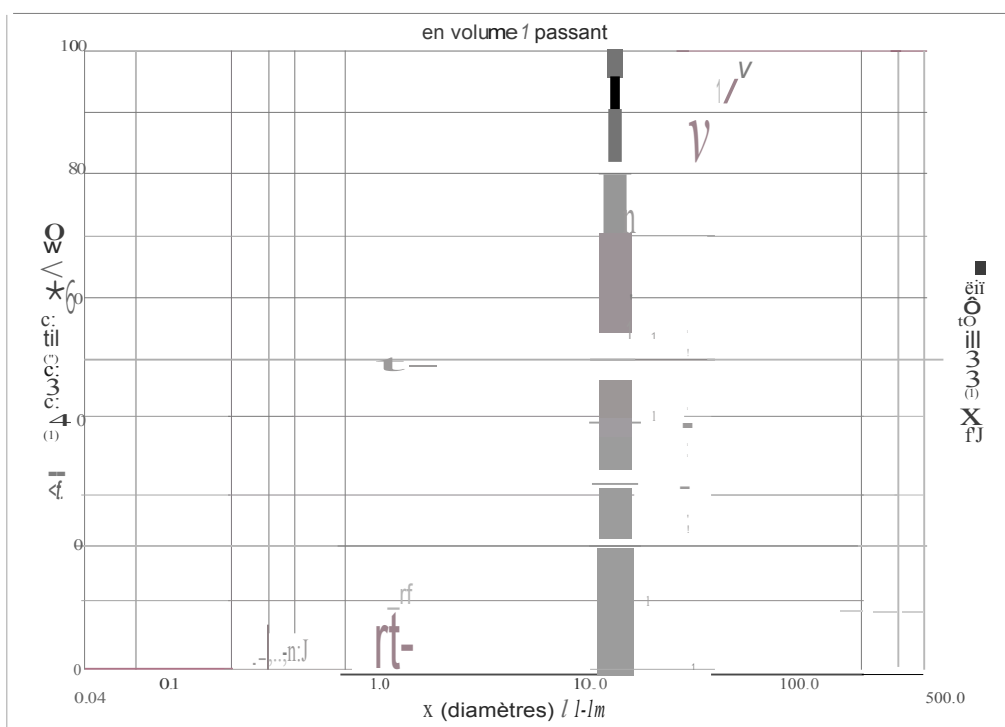


DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

CILAS 1090 Liquide

Gamme : 0.04 m - 500.00 m / 100 Classes

Ret échantillon	: CEM II 8 V25 8.S.	Ultrasons	: 0 s
Sample Name	: ciment	Obscurcissement	: 8%
Sample type		Diamètre à 10%	: 2.42 m
Commentaires		Diamètre à 50%	: 12.96 m
Liquide	: Ethanol	Diamètre à 90%	: 39.39 m
Agent dispersant		Diamètre moyen	: 17.45 m
Opérateur	: CYR	Mie	: 1.700-0.100/1.361
Société		Densité/Facteur	-----
Lieu		Surface spécifique	-----
Date : 28/05/2015	Heure : 22:52:04	Dilution automatique	: Non / Non
Index mesure	: 1743 (1730)	Mesure/Rinç.	: 45s/45s/4
Database name	: Granulog	Nom SOP	: Standard Fraunhofer



: 3064 1 Rel : 2.183.m088A18Hi/600/1743"m 69.9.10.10.1Fh.20.10.10.BiV0.0.0.0/600.0.15gi0.0.9.10.1.10.P6500.1.10.N.ON 9.20/635

ANNEXES C2

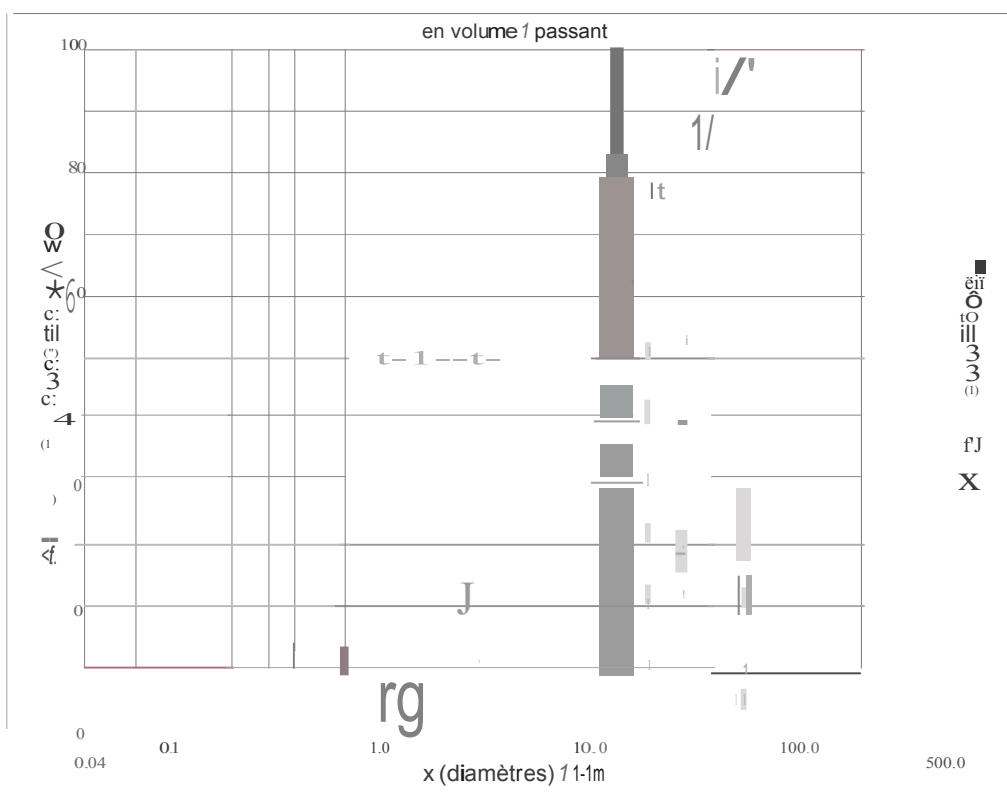


DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

CILAS 1090 Liquide

Gamme : 0.04 m - 500.00 m / 100 Classes

Ret échantillon	: CEM II A V20 B.S.	Ultrasons	: 0 s
Sample Name	: ciment	Obscuration	: 9%
Sample type		Diamètre à 10%	: 3.03 m
Commentaires	: US 2*30s	Diamètre à 50%	: 12.60 m
Liquide	: Ethanol	Diamètre à 90%	: 37.92 m
Agent dispersant		Diamètre moyen	: 17.07 m
Opérateur	: CYR	Mie	: 1.700-0.100/1.361
Société		Densité/Facteur	: ----
Lieu		Surface spécifique	: -----
Date : 28/05/2015	Heure : 22:52:07	Dilution automatique	: Non / Non
Index mesure	: 1744 (1731)	Mesure/Rinç.	: 45s/45s/4
Database name	: Granulog	Nom SOP	: Standard Fraunhofer



: 3064 1 Rel : 2.183.m088A18HL/6.00/1744"/m 69.9.10.10.1Fh20.10.10.BiV0-0.0.0.0/600.0.15g10.0.9.10.1.10.P6500.1.10.N.ON 9.20/635

ANNEXES C2

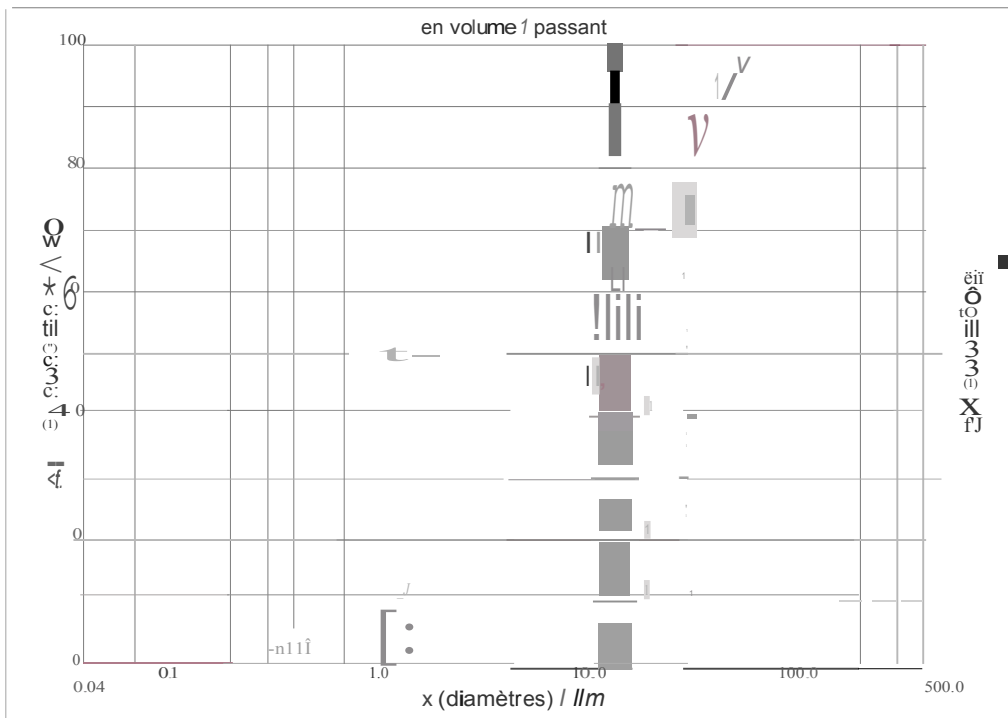


DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

CILAS 1090 Liquide

Gamme : 0.04 m - 500.00 m / 100 Classes

Ret échantillon	: CEM II 8 V30 8.S.	Ultrasons	: 0	s
Sample Name	: ciment	Obscuration	: 6%	
Sample type		Diamètre à 10%	: 2.60	m
Commentaires	: US 2*30s	Diamètre à 50%	: 13.20	m
Liquide	: Ethanol	Diamètre à 90%	: 39.53	m
Agent dispersant		Diamètre moyen	: 17.65	m
Opérateur	: CYR	Mie	: 1.700-0.100/1.361	
Société		Densité/Facteur	-----	
Lieu		Surface spécifique	-----	
Date : 28/05/2015	Heure : 22:52:09	Dilution automatique	: Non	1 Non
Index mesure	: 1745 (1732)	Mesure/Ring	: 45s/45s/4	
Database name	: Granulog	Nom SOP	: Standard	Fraunhofer



:3064

[†] Rel : 2.r183.m088A18Hi/6.00/1745"Im 69.9.10.10.1Fh.20.1010.BIV0-0.0.0.0/16000.15g10.0.9.10.1.10.P6500.1.10.N.ON9.20/635

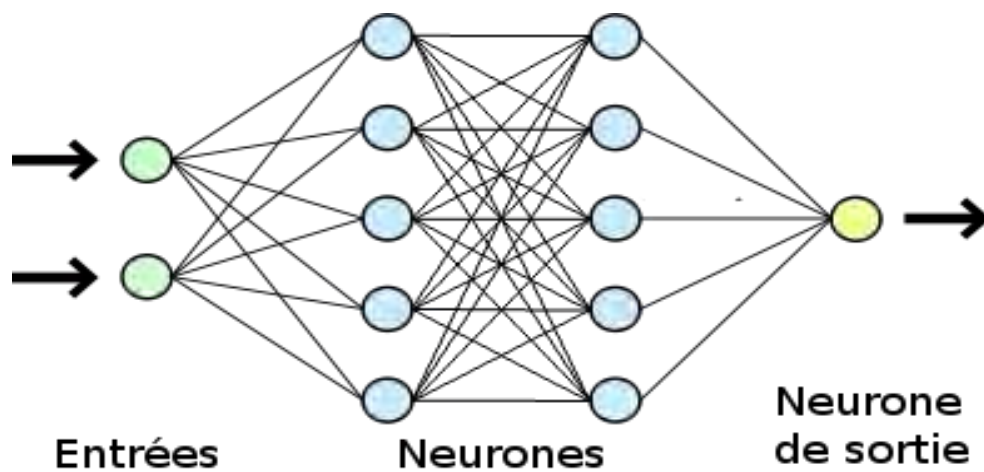
Diamètres moyens obtenus par granulométrie laser des ciments fabriqués par broyages séparés

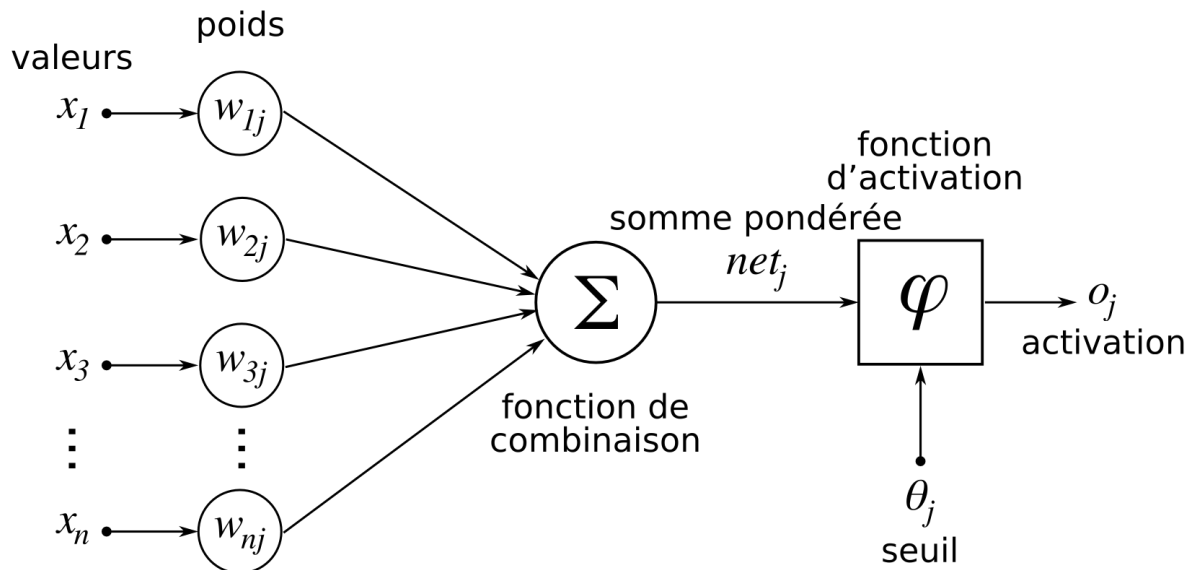
CIMENTS	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Dm (μm)
I/A-P15 B.S.	1,82	10,58	35,9	15,24
I/A-V15 B.S.	2,06	11,33	38,75	16,4
I/A-V20 B.S.	3,03	12,6	37,92	17,07
I/B-V25 B.S.	2,42	12,96	39,39	17,45
I/B-P30 B.S.	2,11	10,66	27,82	13,06
I/B-P30 commercial	3,13	17,42	48,61	22,25
I/B-V30 B.S.	2,6	13,2	39,53	17,65
I/B-V35 B.S.	2,27	11,67	34,05	15,29
V/A-S20-V20	2,6	13,98	45,29	19,63
V/A-S20-P20	2,36	12,84	43,31	18,51

Réseaux de neurones artificiels RNA

OBJECTIFS :

- Exploitation des résultats de la base de données des ciments
- Perspective de mise en place d'un système expert permettant de prédire les propriétés des mortiers (sans avoir à les réaliser)





Structure d'un neurone artificiel. Le neurone calcule la somme de ses entrées puis cette valeur passe à travers la fonction d'activation pour produire sa sortie.

[https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9seau_de_neurones_artificiels]

Un réseau de neurones est en général composé d'une succession de couches dont chacune prend ses entrées sur les sorties de la précédente. Chaque couche (i) est composée de N_i neurones, prenant leurs entrées sur les N_{i-1} neurones de la couche précédente. À chaque synapse est associé un poids synaptique, de sorte que les N_{i-1} sont multipliés par ce poids, puis additionnés par les neurones de niveau i, ce qui est équivalent à multiplier le vecteur d'entrée par une matrice de transformation. Mettre l'une derrière l'autre les différentes couches d'un réseau de neurones reviendrait à mettre en cascade plusieurs matrices de transformation et pourrait se ramener à une seule matrice, produit des autres, s'il n'y avait à chaque couche, la fonction de sortie qui introduit une non linéarité à chaque étape. Ceci montre l'importance du choix judicieux d'une bonne fonction de sortie : un réseau de neurones dont les sorties seraient linéaires n'aurait aucun intérêt.

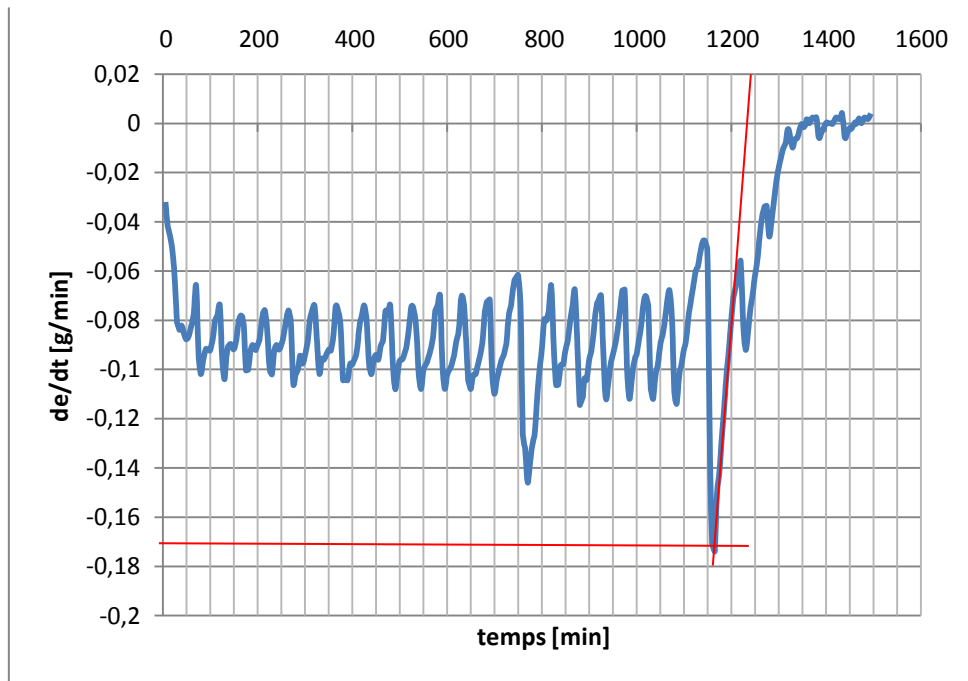
Au-delà de cette structure simple, le réseau de neurones peut également contenir des boucles qui en changent radicalement les possibilités mais aussi la complexité. De la même façon que des boucles peuvent transformer une logique combinatoire en logique séquentielle, les boucles dans un réseau de neurones transforment un simple dispositif de reconnaissance d'entrées en une machine complexe capable de toutes sortes de comportement

Source : [fr.wikipedia.org/wiki/Réseau_de_neurones_artificiels]

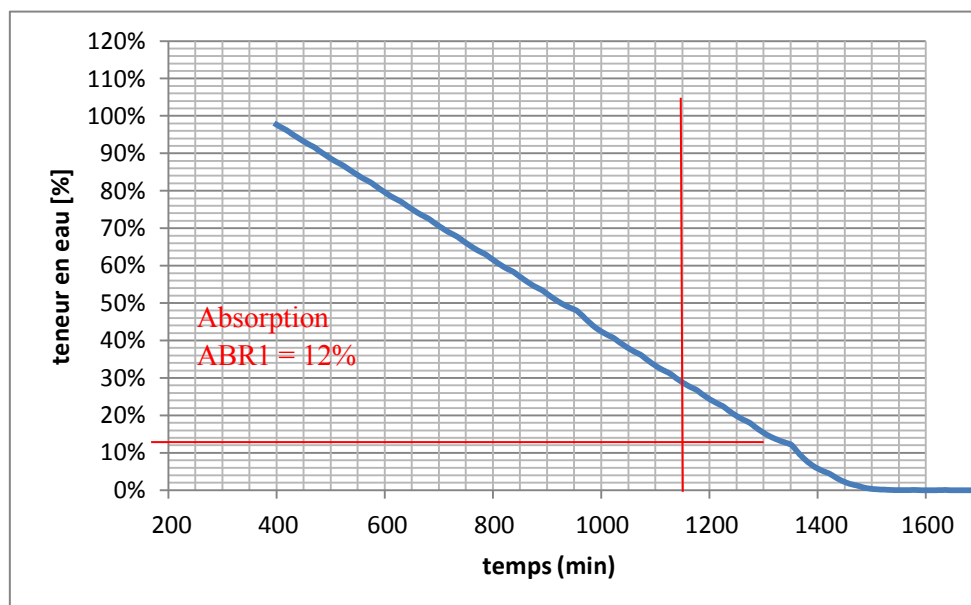
ANNEXE C3

Exemples de résultats d'évaporométrie (absorption d'eau des cendres) [Mechling et al., (2003)]

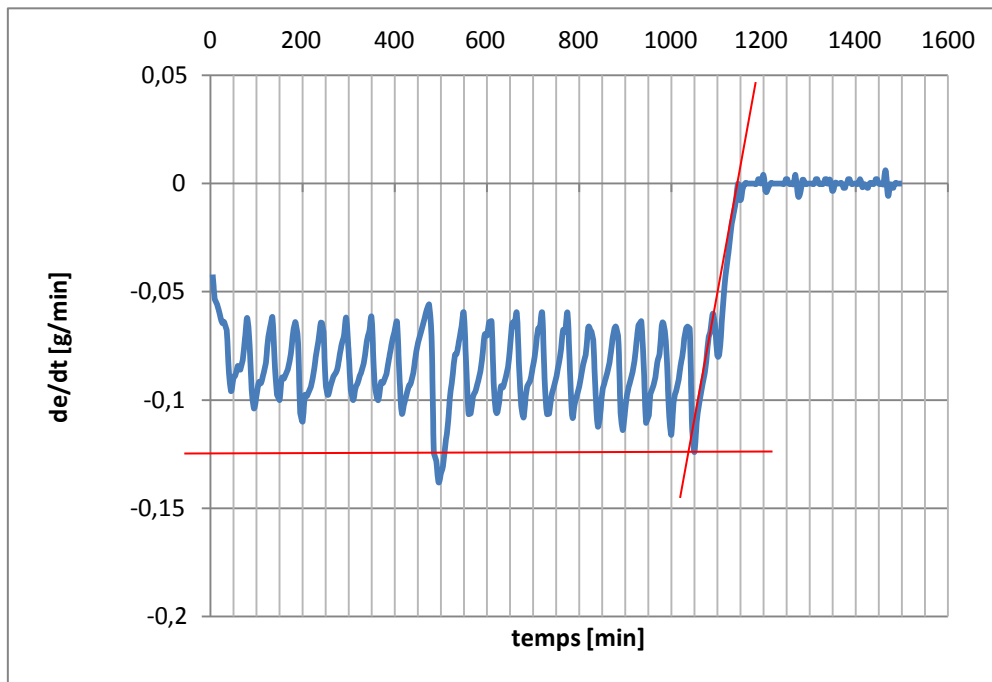
Cendre ABR1 (CVSS)



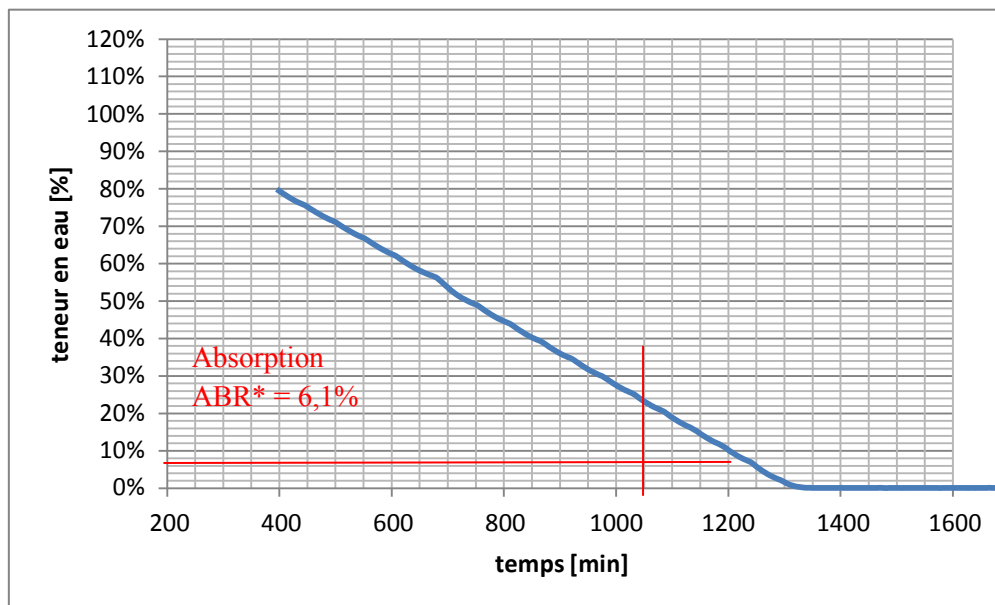
Gradient d'évaporation d'eau en fonction du temps



Teneur en eau en fonction du temps : détermination de la teneur en eau au temps critique qui correspond à l'absorption d'eau du matériau

Cendre ABR* (sans imbrûlés)

Gradient d'évaporation d'eau en fonction du temps : détermination du temps critique



Teneur en eau en fonction du temps : détermination de la teneur en eau au temps critique qui correspond à l'absorption d'eau du matériau

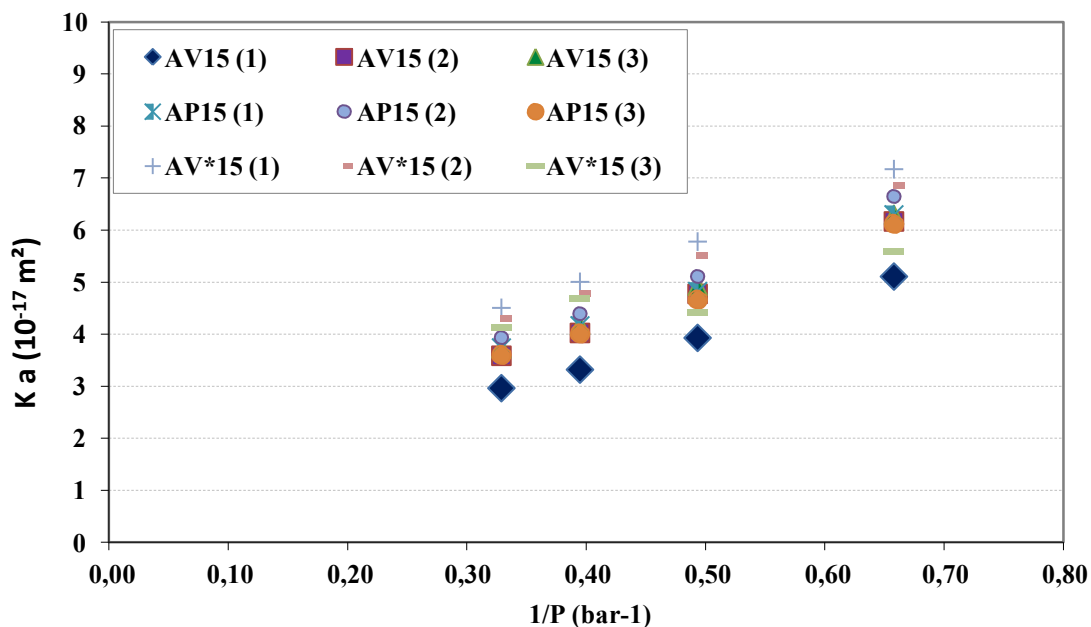
Résultats de perméabilité à l'air

Codes éprouvettes et dimensions des échantillons

Codes éprouvettes	AV15 (1)	AV15 (2)	AV15 (3)	AP15 (1)	AP15 (2)	AP15 (3)	AV*15 (1)	AV*15 (2)	AV*15 (3)
Épaisseur L (m)	0,0530	0,0520	0,0530	0,0530	0,0530	0,0530	0,0520	0,0520	0,0515
Diamètre D (m)	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11

Pressions de percolation et débits mesurés

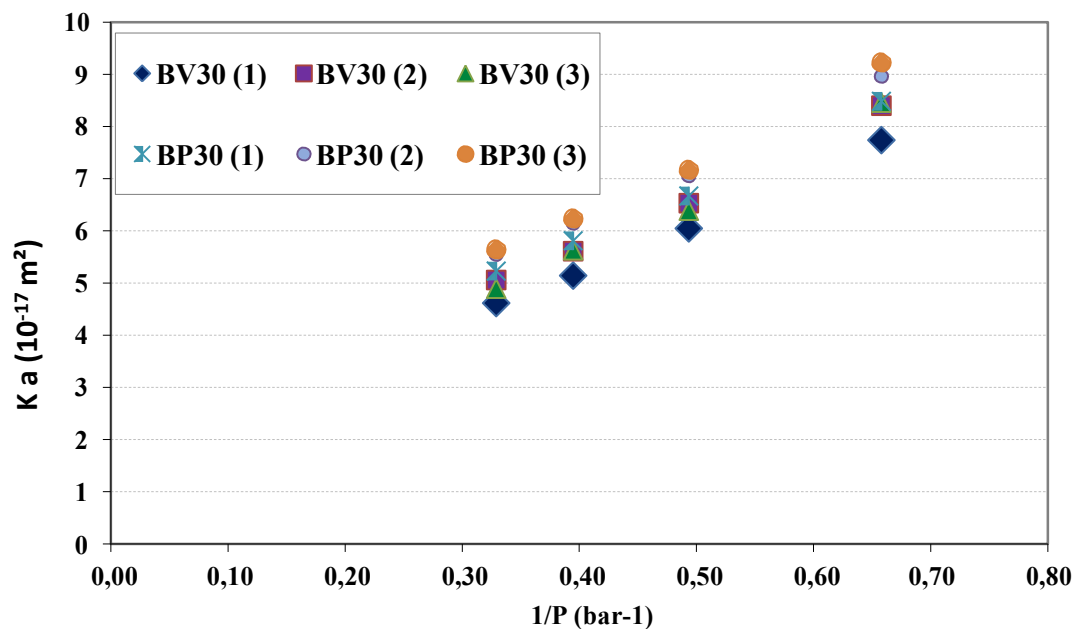
Pressions (bar)	Débits mesurés (cm ³ /s)								
	AV15			AP15			AV*15		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
P1 1,0	4,64	5,71	5,72	5,72	6,04	5,56	6,64	6,35	5,23
P3 2,0	9,52	11,79	11,94	11,68	12,38	11,3	14,27	13,59	11,03
P4 3,0	15,08	18,63	18,95	18,91	19,96	18,23	23,18	22,12	21,9
P5 4,0	21,54	26,56	27,09	27,16	28,6	26,17	33,37	31,88	30,94



ANNEXES C3

Codes éprouvettes et dimensions des échantillons						
Codes éprouvettes	BV30 (1)	BV30 (2)	BV30 (3)	BP30 (1)	BP30 (2)	BP30 (3)
Épaisseur L (m)	0,0530	0,0530	0,0540	0,0520	0,0510	0,0520
Diamètre D (m)	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11

Pressions de percolation et débits mesurés							
Pressions (bar)		Débits mesurés (cm ³ /s)					
		BV30			BP30		
		1	2	3	1	2	3
P1	1,0	7,03	7,63	7,54	8,01	8,46	8,71
P3	2,0	14,65	15,82	15,19	16,79	17,76	18,05
P4	3,0	23,36	25,49	25,09	27,43	29,01	29,44
P5	4,0	33,55	36,76	34,9	39,49	41,9	42,62



ANNEXES C3

Codes éprouvettes et dimensions des échantillons						
Codes éprouvettes	P10V25 (1)	P10V25 (2)	P10V25 (3)	S20V20 (1)	S20V20 (2)	S20V20 (3)
Épaisseur L (m)	0,0540	0,0535	0,0535	0,0535	0,0530	0,0520
Diamètre D (m)	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11

Pressions de percolation et débits mesurés							
Pressions (bar)		Débits mesurés (cm ³ /s)					
		P10V25			S20V20		
		1	2	3	1	2	3
P1	1,0	7,84	7,83	8,08	10,98	8,98	10,06
P3	2,0	16,16	16,12	16,56	24,73	19,51	21,96
P4	3,0	26,26	26,02	26,78	41,37	32,43	36,47
P5	4,0	37,71	37,38	38,61	61,74	48,11	54,22

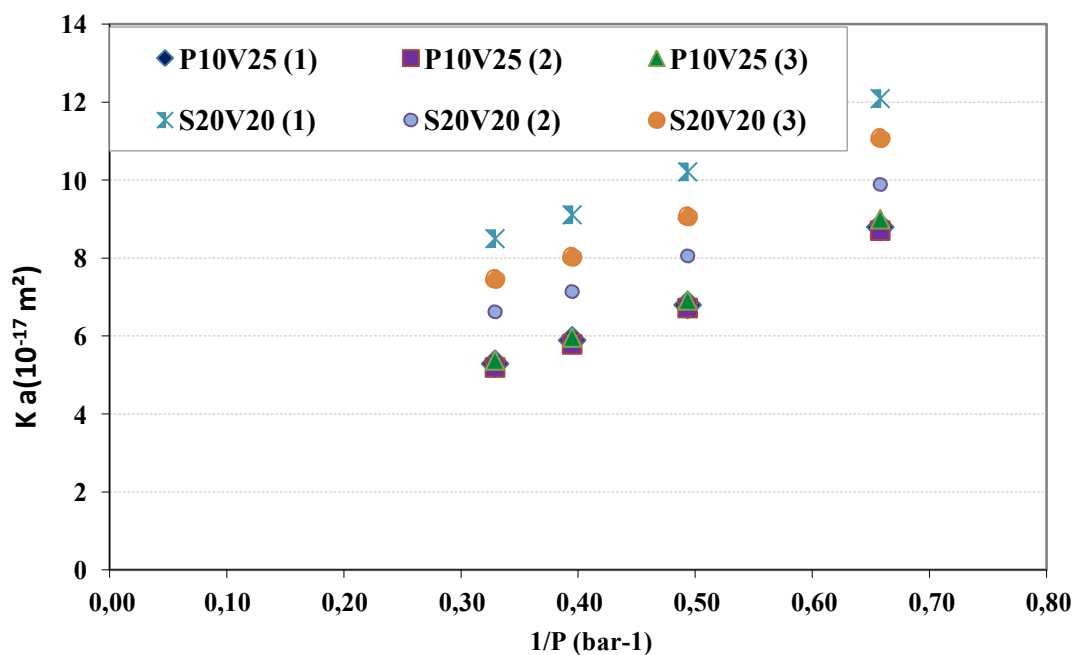


TABLE DES
ILLUSTRATIONS

TABLE DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU A- 1 : TENEUR EN CARBONE ET AGE DE FORMATION.....	11
TABLEAU A- 2: LISTE CHRONOLOGIQUE DES NORMES FRANÇAISES ET EUROPEENNES CONCERNANT DES PRODUITS OU USAGES AVEC CENDRES VOLANTES DE CHARBON.....	15
TABLEAU A- 3: VALEURS LIMITEES DES CRITERES DE CONFORMITE D'UNE CENDRE VOLANTE DE CHARBON [NORME NF EN 450-1]	16
TABLEAU A- 4 : COMPOSITION CHIMIQUE DE CENDRES VOLANTES DE CHARBON DE CENTRALES THERMIQUES.....	23
TABLEAU A- 5 : SURFACE SPECIFIQUE DE CENDRES VOLANTES MEASUREES PAR LES METHODES BLAINE ET BET [CABRERA ET HOPKINS, 1982]	24
TABLEAU A- 6 : MASSE VOLUMIQUE REELLE ET SURFACE SPECIFIQUE BLAINE DE CVC PROVENANT DE DIFFERENTS TYPES DE CHARBON [CARETTE ET MALHOTRA, 1986]	25
TABLEAU A- 7 : COMPOSITION MINERALE EN POURCENTAGE MASSIQUE DE CENDRES VOLANTES SILICEUSES ET CALCIQUES [RAMEZANIANPOUR, 2013 ; CARETTE ET MALHOTRA, 1986]	26
TABLEAU A- 8 : PERMEABILITE RELATIVE DE BETONS AVEC ET SANS CENDRES VOLANTES [DAVIS, 1954]	31
TABLEAU A- 9 : EFFETS DES IMBRULES SUR LA DEMANDE EN EAU ET LE TEMPS DE PRISE [LANE, R.O., 1983]	33
 TABLEAU B1- 1 : DEFINITION ET ILLUSTRATION DES PARAMETRES D'ANALYSE GRANULO-MORPHOLOGIQUES	48
TABLEAU B1- 2 : CONDITIONS D'ESSAI.....	69
 TABLEAU B2- 1 : DIAMETRES MOYEN, A 10, 50 ET 90% DE PASSANT	75
TABLEAU B2- 2 : SURFACE SPECIFIQUE BLAINE, DIAMETRE MOYEN ET PERTE AU FEU DE LA CENDRE CTGA	78
TABLEAU B2- 3: GRANULOMETRIE DETAILLEE DE LA CENDRE CTGA.....	79
TABLEAU B2- 4: COMPOSITION CHIMIQUE DE LA CTGA EN POURCENTAGE MASSIQUE PAR MICROSONDE	79
TABLEAU B2- 5 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES MATERIAUX (K, G, S, P) APRES BROUAGE....	81
TABLEAU B2- 6 : COLORIMETRIE DES MATERIAUX A L'AIDE D'UN SPECTROPHOTOMETRE	82
TABLEAU B2- 7 : COMPOSITION CHIMIQUE DES MATERIAUX UTILISES.....	82
TABLEAU B2- 8 : CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES DU CLINKER PAR ANALYSE RIETVELD.....	82
TABLEAU B2- 9 : CONDITIONS VISEES POUR LA FORMULATION DES BETONS XS3	83
TABLEAU B2- 10 : CONDITIONS VISEES POUR LA FORMULATION DES BETONS XS1	84
TABLEAU B2- 11 : REPARTITION GRANULAIRE DES BETONS	84
 TABLEAU B3- 1 : COMPOSITION CHIMIQUE DES CENDRES VOLANTES ETUDIEES (EN % MASSIQUE) PAR ICP-OES. 93	
TABLEAU B3- 2 : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES CENDRES VOLANTES ETUDIEES	99
TABLEAU B3- 3 : CONSISTANCE NORMALISEE (EN E/C) ET TEMPS DE PRISE SUR DES PATES DE CIMENT CONTENANT 25% DE CENDRES VOLANTES EN COMPARAISON AVEC UNE REFERENCE CONTENANT 100% DE CEM I 52.5 N	104
 TABLEAU C1- 1: RECAPITULATIF DES MELANGES RETENUS POUR LES ESSAIS DE RESISTANCE EN COMPRESSION. 111	
TABLEAU C1- 2: SEUILS DE CONCENTRATIONS LIMITEES (EN MG/KG DE MASSE SECHE) POUR LA MISE EN DECHARGE DE DECHETS SELON A.M. DU 28/10/10 ET DONNEES OBTENUES SUR LES CENDRES AVANT LE LANCEMENT DE L'ETUDE	118
TABLEAU C1- 3: RECAPITULATIF DES CONCENTRATIONS LIXIVIEES MONTRANT L'INFLUENCE DE LA QUANTITE DE CVSS SUR LE RELARGAGE EN LIXIVIATION SELON LES DIFFERENTS PROTOCOLES APPLIQUES APRES STABILISATION DES CENDRES	123
TABLEAU C1- 4: RECAPITULATIF DES CONCENTRATIONS LIXIVIEES AFIN DE METTRE EN EVIDENCE L'EFFET DU TEMPS DE MATURATION ET DU REMPLACEMENT DE CIMENT PAR LAITIER, SUR LE RELARGAGE EN LIXIVIATION APRES STABILISATION DES CENDRES	126
TABLEAU C1- 5: VUE D'ENSEMBLE DE TOUTES LES VALEURS OBTENUES EN LIXIVIATION	128
TABLEAU C1- 6: CALCUL DES COUTS ESTIMES DES DIFFERENTS MELANGES EFFECTUES EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CIMENT UTILISEE POUR LA STABILISATION	134

TABLE DES ILLUSTRATIONS

TABEAU C2- 1 : LES 27 PRODUITS DE LA FAMILLE DES CEMENTS COURANTS SELON LA NORME EN 197-1	145
TABEAU C2- 2 : LES TYPES DE CEMENTS RETENUS POUR NOTRE ETUDE	146
TABEAU C2- 3 : LISTE DES CEMENTS FABRIQUES ET TYPE DE BROUAGE APPLIQUE	147
TABEAU C2- 4 : FORMULATION DES PATES POUR LES ESSAIS AU RHEOMETRE	157
TABEAU C2- 5 : EFFET DE LA QUANTITE DE CVSS SUR LA COULEUR DES CEMENTS FABRIQUES EN LABORATOIRE, DETERMINEE PAR DES ESSAIS DE COLORIMETRIE AU SPECTROPHOTOMETRE.....	177
TABEAU C2- 6 : EFFET DE LA QUANTITE DE CVSS SUR LA COULEUR DES MORTIERS DETERMINEE PAR DES ESSAIS DE COLORIMETRIE AU SPECTROPHOTOMETRE.....	177
TABEAU C2- 7 : TABLEAU DES STATISTIQUES DESCRIPTIVES	182
TABEAU C2- 8 : MATRICE DE CORRELATION DES DONNEES OBTENUES GRACE A UNE ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES EFFECTUEE SUR L'OUTIL « XLSAT » DU LOGICIEL EXCEL	184
TABEAU C2- 9 : BASE D'APPRENTISSAGE ET BASE DE VALIDATION DU RNA.....	185
TABEAU C2- 10 : MATRICE DE SORTIE DU RNA	186
TABEAU C2- 11 : RNA DETERMINE GRACE A LA MATRICE DE SORTIE CALCULEE PAR LA FONCTION SOLVEUR DE MICROSOFT EXCEL QUI A PERMIS LE CALCUL DES VALEURS DE SORTIE LES PLUS PROCHES POSSIBLES DES VALEURS CIBLE	186
TABEAU C3- 1 : COMPOSITIONS SANS LE SQUELETTE GRANULAIRE ISSUES DES FORMULATIONS DE BETON.....	196
TABEAU C3- 2 : FORMULATION DES BETONS POUR 1M ³	196
TABEAU C3- 3 : LISTE DES ESSAIS EFFECTUES ET QUANTITE DE BETON NECESSAIRE AU COULAGE POUR UNE FORMULATION.....	197
TABEAU C3- 4 : CARACTERISTIQUES DES BETONS A L'ETAT FRAIS	199
TABEAU C3- 5 : E_{eff}/C CALCULE SELON LA LOI DE BOLOMEY POUR ATTEINDRE LES OBJECTIFS DE RC PRESCRITS	200
TABEAU C3- 6 : POROSITE ACCESSIBLE ET DIAMETRE MOYEN DES PORES OBTENUS PAR INTRUSION DU MERCURE SUR LES BETONS AV15, AP15 ET AV*15 APRES 3 MOIS DE CURE HUMIDE PUIS SECHAGE A 105°C.....	209
TABEAU C3- 7 : RESULTATS DE POROSITES A L'EAU, PERMEABILITE INTRINSEQUE ET POROSITE ACCESSIBLE AU MERCURE APRES 3 MOIS DE CURE	210
TABEAU C3- 8 : CINETIQUES DE CARBONATATION DES BETONS APRES MISE SOUS ENCEINTE A 4% DE CO ₂	216
TABEAU C3- 9 : CLASSIFICATION VIS-A-VIS DES OBJECTIFS REQUIS ET DES INDICATEURS DE DURABILITE POTENTIELLE AFGC AFREM	223
TABEAU C3- 10 : RECAPITULATIF DES EFFETS DES CVSS VIS-A-VIS DE LA POZZOLANE SUR LES DIFFERENTS ESSAIS DE DURABILITE EFFECTUES	224
TABEAU C3- 11 : RECAPITULATIF DES EFFETS DE L'ENLEVEMENT DES IMBRULES	224
TABEAU C3- 12 : RECAPITULATIF DES EFFETS DES COMBINAISONS CVSS/POZZOLANE ET CVSS/LAITIER DANS LES BETONS DE CLASSE XS1 VIS-A-VIS DES BETONS BV30 ET BP30 POUR LES DIFFERENTS ESSAIS DE DURABILITE EFFECTUES.....	224

TABLE DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES FIGURES

FIGURE A- 1 : QUANTITES DE CVC PRODUITES ET VENDUES ENTRE 2002 ET 2011 EN FRANCE [UNION FRANÇAISE DES CENDRES DE CHARBON, UFCC.FR]	11
FIGURE A- 2 : FILIERES DE VALORISATIONS DES CENDRES VOLANTES DE CHARBON EN FRANCE ENTRE 2002 ET 2011 D'APRES [UNION FRANÇAISE DES CENDRES DE CHARBON, UFCC.FR]	12
FIGURE A- 3 : FILIERE DE VALORISATION DES CENDRES VOLANTES DE CHARBON EN EUROPE 2009 [SURCHISTE.FR]	12
FIGURE A- 4 : SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UNE CENTRALE THERMIQUE CP- [WWW.WORLDCOALINSTITUTE.COM].....	18
FIGURE A- 5 : SCHEMA D'UN FOYER A GRILLE DE TYPE SPREADER STOKER (SCHEMA INSPIRE DE HTTP://WWW.CNIM.COM/ENVIRONNEMENT-COMBUSTION-GRILLES.ASPX)	19
FIGURE A- 6 : SPREADER STOKER PNEUMATIQUE A GRILLE TOURNANTE [WWW.FAMA.FR]	21
FIGURE A- 7 : SITES D'ADSORPTION DES AGENTS ENTRAINEUR D'AIR D'APRES HACHMANN ET AL., 1998.....	34
FIGURE B1- 1 : ANALYSEUR DE GRANULOMORPHOLOGIE AVEC SES DIFFERENTES UNITES	46
FIGURE B1- 2 : ANALYSEUR DE GRANULOMORPHOLOGIE COUPLE AU LOGICIEL D'ANALYSE MORPHOLOGI G3	47
FIGURE B1- 3 : SPECTROPHOTOMETRE PORTABLE "KONICA MINOLTA CM-2500D"	49
FIGURE B1- 4 : PROTOCOLE DE MESURE DE COLORIMETRIE SUR POUDRES.....	50
FIGURE B1- 5 : COURBES DE SECHAGE D'UN MATERIAU POREUX : VARIATION DE LA TENEUR EN EAU E (A) ET DU GRADIENT D'EVAPORATION DE/DT (B), EN FONCTION DU TEMPS T [MECHLING ET AL. (2003)].....	51
FIGURE B1- 6: MALAXEUR NORMALISE CONTROLAB	52
FIGURE B1- 7: MOULE MORTIERS MODULABLE EN 2*2*2CM OU 4*4*16CM	52
FIGURE B1- 8: PRESSE POUR EPROUVETTES 2*2*2 CM MUNIE DE CAPTEURS DE 10 OU 50kN	53
FIGURE B1- 9 : MONTAGE POUR LA LIXIVIATION DES ECHANTILLONS MONOLITHES (NF X31-211)	54
FIGURE B1- 10 : MONTAGE POUR LA LIXIVIATION DES MELANGES BROYES (NF EN 12457-2).	55
FIGURE B1- 11: ILLUSTRATION D'UN ESSAI DE LIXIVIATION	55
FIGURE B1- 12 ILLUSTRATION DU TEMPS DE PRISE SELON LA NORME EN 196-3 (SUR LA PHOTO : A GAUCHE DISPOSITIF AVEC EMBOUT POUR CONSISTANCE NORMALISEE ET AVEC EMBOUT POUR TEMPS DE PRISE A DROITE).....	57
FIGURE B1- 13 : APPAREIL DE MESURE POUR LA CALORIMETRIE ISOTHERME AVEC 8 VOIES DE MESURES CONTENANT UNE CELLULE POUR LA REFERENCE ET UNE CELLULE POUR L'ECHANTILLON DE PATE.....	58
FIGURE B1- 14 : ILLUSTRATION D'UN ESSAI D'ETALEMENT AU MINI-CONE.....	58
FIGURE B1- 15 : MESURE D'ECOULEMENT AU CONE DE MARSH	59
FIGURE B1- 16 : ILLUSTRATION DU PROTOCOLE UTILISE POUR LES MESURES DE PARAMETRES RHEOLOGIQUES	60
FIGURE B1- 17: ESSAI AU MANIABILIMETRE LCL, SCHEMA TIRE DE [CYR (1999)].	61
FIGURE B1- 18 : PRESSE A MORTIER AUTOMATISEE POUR LES ESSAIS DE RESISTANCE EN COMPRESSION.....	61
FIGURE B1- 19 : CONE D'ABRAMS.....	62
FIGURE B1- 20 : AEROMETRE	62
FIGURE B1- 21 : MISE EN EVIDENCE DE LA CARBONATATION D'EPROUVETTES APRES PULVERISATION A LA PHENOLPHTALEINE (ZONE COLOREE NON CARBONATEE).....	63
FIGURE B1- 22 : EXPLOITATION DES COURBES DE RESULTATS DE PERMEABILITE A L'AIR [KLINKENBERG, 1948].	65
FIGURE B1- 23 : DISPOSITIF DE MESURE DE PERMEABILITE A L'AIR (CEMBUREAU).....	65
FIGURE B1- 24 : POROSIMETRE A MERCURE PASCAL 140 ET 240	66
FIGURE B1- 25 : DISPOSITIF DE MESURE DU COEFFICIENT DE MIGRATION DES CHLORURES ET EPROUVETTES APRES PULVERISATION DU NITRATE D'ARGENT METTANT EN EVIDENCE LA PENETRATION DES IONS CHLORURES ...	68
FIGURE B1- 26: DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'ESSAI DE RSE	70
FIGURE B1- 27 : MESURE DE L'EXPANSION D'UNE EPROUVETTE GRACE AUX PLOTS INSERES LORS DU COULAGE..	70
FIGURE B2- 1: DRX DU CIMENT CEM II/A UTILISE (ANGLE 20 Co Ka)	74

TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURE B2- 2: DRX DE LA CHAUX ETEINTE UTILISEE POUR NOS ESSAIS (CHAUX COMMERCIALE) (ANGLE 2 θ Co Ka)	75
FIGURE B2- 3: GRANULOMETRIE LASER PAR FRAUNHOFER DU LAITIER 1 (BROYEUR A DISQUE).....	76
FIGURE B2- 4: GRANULOMETRIE LASER PAR FRAUNHOFER DU LAITIER 2 (BROYEUR A BILLES)	76
FIGURE B2- 5: DRX DU LAITIER BROYE UTILISE POUR NOS ESSAIS (ANGLE 2 θ Co Ka)	77
FIGURE B2- 6: DRX DE LA CENDRE CTGA AVANT ET APRES PERTE AU FEU (CTGA PAF) (ANGLE 2 θ Co Ka)	79
FIGURE B2- 7: LES MATERIAUX UTILISES POUR LA FABRICATION DES CIMENTS DE LABORATOIRE	80
FIGURE B2- 8 COURBES GRANULOMETRIQUES DES GRANULATS UTILISES, DU MELANGE REEL ET DE LA COURBE DE DREUX THEORIQUE	85
FIGURE B3- 1 : CHAUDIERE DE TYPE CHARBON PULVERISE	91
FIGURE B3- 2 : CHAUDIERE DE TYPE SPREADER STOKER	92
FIGURE B3- 3 : VARIABILITE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES CVSS, VALEURS COLLECTEES SUR UNE BASE DE DONNEES D'ECHANTILLONS PRELEVES SUR LES 6 DERNIERES ANNEES.	94
FIGURE B3- 4 : DRX DES CVSS, CPG ET CP	95
FIGURE B3- 5 : DRX DES CVSS AVANT ET APRES RECALCINATION A 800°(CVSS*) POUR RETIRER LES IMBRULES	96
FIGURE B3- 6 : IMAGES AU MEB DES CVSS (1-4) ET DES CPG (5-8) COUPLEES A DES ANALYSES EDX	98
FIGURE B3- 7 : TEMPS D'ECOULEMENT AU MANIABILIMETRE LCL DE MORTIERS CONTENANT 25% DE CENDRES VOLANTES	101
FIGURE B3- 8 : CIRCULARITE VERSUS DIAMETRE DES PARTICULES (RONDS) ET DISTRIBUTION DE PARTICULES EN NOMBRE (TRIANGLES) DES CENDRES ETUDIEES PAR GRANULOMORPHOLOGIE (CVSS EN ROUGE, CPG EN BLEU ET CP EN VERT)	103
FIGURE B3- 9 : POPULATION EN FREQUENCE CUMULEE VERSUS CIRCULARITE POUR LES CENDRES VOLANTES TESTEES.....	103
FIGURE B3- 10 : INDICE D'ACTIVITE (IA) A 7 ET 28 JOURS DE MORTIERS CONTENANT 25% DE CENDRES VOLANTES (LA LIGNE ROUGE CORRESPOND AU MINIMUM REQUIS A 28 JOURS (0.75) PRESCRIT PAR LA NORME NF EN 450-1 [2012])	105
FIGURE B3- 11 : COURBES DTG DE PATES PORTLANDITE / CVSS APRES 8, 28 ET 90 JOURS DE CURE ENDOGENE	105
FIGURE C1- 1 : INFLUENCE DU TEMPS DE MALAXAGE SUR LES RESISTANCES EN COMPRESSION (MPa) D'UN MELANGE 70% CTGA APRES 2, 7, 28 ET 90 JOURS DE CURE ENDOGENE	112
FIGURE C1- 2 : INFLUENCE DU % DE CTGA SUR LES RESISTANCES EN COMPRESSION (MPa) DES MELANGES APRES 2, 7, 28, ET 90 JOURS DE CURE ENDOGENE	113
FIGURE C1- 3 : GAINS DE RESISTANCE EN COMPRESSION EN MPa, ENTRE 28 ET 90 JOURS, EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CEM II/A-P.....	114
FIGURE C1- 4: RESISTANCES EN COMPRESSION DES PRODUITS STABILISES A 2, 7, 28 ET 90 JOURS POUR LES MELANGES A 70% DE CENDRES AVEC 30% DE CIMENT (70% CTGA), 20% DE CHAUX ET 10% DE CIMENT (C-C-C) ET 20% DE LAITIER ET 10% DE CIMENT (C-LA-C)	115
FIGURE C1- 5 : RESISTANCE EN COMPRESSION DES MELANGES APRES 2, 7, 28 ET 90 JOURS DE CURE ENDOGENE	116
FIGURE C1- 6 : INFLUENCE DE LA QUANTITE DE CVSS ET DU LAITIER SUR LE RELARGAGE EN LIXIVIATION, SELON <u>LANORMENFX31-211, SURMONOLITHE</u> APRES 28J DE CURE ENDOGENE, AVEC REPRESENTATION SOUS FORME DE RATIO PAR RAPPORT AUX VALEURS SEUILS IMPOSEES PAR L'ARRETE MINISTERIEL [ARRETE MINISTERIEL (2010)].....	120
FIGURE C1- 7 : INFLUENCE DE LA QUANTITE DE CVSS ET DU LAITIER SUR LE RELARGAGE EN LIXIVIATION, <u>SELON LANORMEEN12457-2, SUREPROUVETTESPRISMATIQUESREBROYEESAL'ETATGRANULAIRE</u> APRES 28J DE CURE ENDOGENE , AVEC REPRESENTATION SOUS FORME DE RATIO PAR RAPPORT AUX VALEURS SEUILS IMPOSEES PAR L'ARRETE MINISTERIEL [ARRETE MINISTERIEL (2010)]	121
FIGURE C1- 8 : INFLUENCE DE LA QUANTITE DE CVSS SUR LE RELARGAGE EN LIXIVIATION, <u>SELONLANORMEEN12457-2, SUREPROUVETTESPRISMATIQUESCARBONATEESETREBROYEESAL'ETATGRANULAIRE</u> APRES 45J DE CURE ENDOGENE SUIVIS DE 45J EN IMMERSION DANS UNE ENCEINTE DE CARBONATATION ACCELEREE	122

TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURE C1- 9 : RESULTATS VIS-A-VIS DES SEUILS REGLEMENTAIRES DES MONOLITHES CONTENANT 70% DE CTGA (AVEC ET SANS LAITIER EN REMPLACEMENT DU CIMENT), SUR LE RELARGAGE EN LIXIVIATION SELON LA NORME NF X31-211, APRES 2, 7 ET 28J DE CURE ENDOGENE	125
FIGURE C1- 10 : INFLUENCE DU TEMPS DE CONSERVATION DES MONOLITHES 70%CTGA ET C-LA-C SUR LE RELARGAGE EN LIXIVIATION SELON LA NORME NF X31-211, APRES 2, 7 ET 28J DE CURE ENDOGENE (RAPPORTS PAR RAPPORT A LA REFERENCE DE 2JOURS).....	125
FIGURE C1- 11: RELARGAGE DU BARYUM EN FONCTION DU MELANGE LIXIVIE	129
FIGURE C1- 12: RELARGAGE DU CHROME EN FONCTION DU MELANGE LIXIVIE.....	130
FIGURE C1- 13: RELARGAGE DU MOLYBDENE EN FONCTION DU MELANGE LIXIVIE	131
FIGURE C1- 14: RELARGAGE DU SELENIUM EN FONCTION DU MELANGE LIXIVIE	132
FIGURE C1- 15: RELARGAGE DE SULFATES EN FONCTION DU MELANGE LIXIVIE.....	133
 FIGURE C2- 1 : BROEUR PLANETAIRE AVEC BILLES EN PORCELAINE	139
FIGURE C2- 2 : BROYABILITE DES MATERIAUX UTILISES POUR LA FABRICATION DES CEMENTS, MISE EN EVIDENCE PAR UN SUIVI DE LA SURFACE SPECIFIQUE BLAINE EN FONCTION DU TEMPS DE BROYAGE.....	140
FIGURE C2- 3 : ILLUSTRATION DU BROYAGE COMMUN (B.C.)	141
FIGURE C2- 4 : ILLUSTRATION DU BROYAGE SEPRE (B.S.) AVEC SSB DES DIFFERENTS MATERIAUX DEFINIE EN CM ² /G	142
FIGURE C2- 5 : ILLUSTRATION DU BROYAGE F.C. AVEC SSB DES DIFFERENTS MATERIAUX DEFINIE EN CM ² /G ...	144
FIGURE C2- 6 : SSB DES CEMENTS FABRIQUES AVEC B.C. SUIVANT LA QUANTITE DE REMPLACEMENT DU CLINKER	149
FIGURE C2- 7 : SSB DES CEMENTS FABRIQUES AVEC B.S. SUIVANT LA QUANTITE DE REMPLACEMENT DU CLINKER	150
FIGURE C2- 8 : CORRELATION ENTRE LA QUANTITE DE CVSS ET LA SURFACE SPECIFIQUE BLAINE DU CIMENT ASSOCIE.....	150
FIGURE C2- 9 : SSB DES CEMENTS FABRIQUES AVEC G.V. SUIVANT LA QUANTITE DE REMPLACEMENT DU CLINKER	151
FIGURE C2- 10 : SSB DES CEMENTS FABRIQUES AVEC F.C. SUIVANT LA QUANTITE DE REMPLACEMENT DU CLINKER	151
FIGURE C2- 11 : MANIABILITE LCL DES CEMENTS FABRIQUES PAR BROYAGE COMMUN (B.C.) SUIVANT LA QUANTITE DE REMPLACEMENT DU CLINKER	153
FIGURE C2- 12 : MANIABILITE LCL DES CEMENTS FABRIQUES PAR BROYAGES SEPARES (B.S.) SUIVANT LA QUANTITE DE REMPLACEMENT DU CLINKER	154
FIGURE C2- 13 : MANIABILITE LCL DES CEMENTS FABRIQUES AVEC FINESSE CONTROLEE (F.C.) SUIVANT LA QUANTITE DE REMPLACEMENT DU CLINKER	155
FIGURE C2- 14 : DIAMETRES D'ETALEMENT ET AFFAISSEMENT AU MINI CONE SUR PATES DE CIMENT.....	156
FIGURE C2- 15 : ILLUSTRATION DU MANQUE DE FLUIDITE DE CERTAINES PATES POUR L'ETALEMENT AU MINI CONE	157
FIGURE C2- 16 : COURBES D'ECOULEMENT DE PATES DE CIMENT AVEC REMPLACEMENT A DIFFERENTS % PAR DES CVSS, CVSS* OU POZZOLANE	158
FIGURE C2- 17 : MISE EN EVIDENCE DE L' AUGMENTATION DES DIFFERENCES DE CONTRAINTE AVEC L' AUGMENTATION	159
FIGURE C2- 18 : CONTRAINTES DE CISAILLEMENT MESUREES A DES <u>GRADIENTS DE VITESSE IMPOSES DE 5 ET 120 S⁻¹</u>	160
FIGURE C2- 19 : COURBES DE VISCOSITE DE PATES DE CIMENT AVEC REMPLACEMENT PARTIEL PAR DES CVSS, CVSS* OU POZZOLANE.....	161
FIGURE C2- 20 : SEUILS DE CISAILLEMENT DES DIFFERENTS MELANGES EFFECTUES	161
FIGURE C2- 21 : CONSISTANCE NORMALISEE ET DEBUT DE PRISE DE CEMENTS B.S. SUIVANT LE % DE REMPLACEMENT DE CLINKER	163
FIGURE C2- 22 : EFFET DE L' AUGMENTATION DE CVSS SUR LE FLUX DE CHALEUR ET LA CHALEUR CUMULEE PAR GRAMME DE CIMENT DURANT LES PREMIERS JOURS D'HYDRATATION	164

TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURE C2- 23 : COMPARATIF ENTRE POUZZOLANE, CVSS ET CVSS* A 15% SUR LE FLUX DE CHALEUR ET LA CHALEUR CUMULEE PAR GRAMME DE CIMENT DURANT LES PREMIERS JOURS D'HYDRATATION	165
FIGURE C2- 24 : COMPARATIF ENTRE POUZZOLANE, CVSS ET CVSS* A 15% ET 30% DE REMPLACEMENT SUR LE FLUX DE CHALEUR ET LA CHALEUR DEGAGEE PAR GRAMME DE CIMENT DURANT LES PREMIERS JOURS D'HYDRATATION	166
FIGURE C2- 25 : EFFET DU LAITIER DANS DES CIMENTS TERNAIRES SUR LA CHALEUR DEGAGEE ET LE FLUX DURANT LES PREMIERS JOURS D'HYDRATATION	167
FIGURE C2- 26 : RESISTANCES EN COMPRESSION A 28 JOURS SUR CIMENTS FABRIQUES PAR BROYAGE COMMUN ET SURFACES SPECIFIQUES ASSOCIEES.....	169
FIGURE C2- 27 : RESISTANCES EN COMPRESSION A 2,7, ET 28 JOURS (HISTOGRAMMES DE GAUCHE A DROITE) SUR CIMENTS FABRIQUES PAR BROYAGE COMMUN ET SURFACES SPECIFIQUES ASSOCIEES	169
FIGURE C2- 28 : RESISTANCES EN COMPRESSION A 28 JOURS SUR CIMENTS PAR BROYAGES SEPRES SUIVANT LE TAUX DE REMPLACEMENT DE CLINKER.....	171
FIGURE C2- 29 : EVOLUTION DES RC ENTRE 7, 28 ET 90 JOURS SUR CIMENTS PAR BROYAGES SEPRES SUIVANT LE TAUX DE REMPLACEMENT DE CLINKER.....	171
FIGURE C2- 30 : EVOLUTIONS ABSOLUES (EN MPA) ET RELATIVES (EN %) DES RC ENTRE 7 ET 28 AINSI QU'ENTRE 28 ET 90 JOURS SUR CIMENTS PAR BROYAGES SEPRES	174
FIGURE C2- 31 : RESISTANCES EN COMPRESSION A 28J (COMPARATIF ENTRE % GYPSE CONSTANT ET % GYPSE VARIABLE EN FONCTION DU CLINKER).....	175
FIGURE C2- 32 : RESISTANCES EN COMPRESSION A 28 JOURS SUR CIMENTS A FINESSE CONSTANTE.....	176
FIGURE C2- 33 : MANIABILITES LCL ET SURFACES SPECIFIQUES BLAINES PAR TYPE DE BROYAGE	179
FIGURE C2- 34 : LIEN ENTRE SURFACE SPECIFIQUE BLAINE ET MANIABILITE LCL SUIVANT LA METHODE DE BROYAGE.....	179
FIGURE C2- 35 : COMPARATIF DES RC ET DES FINESSES A 28 JOURS SUR LES CIMENTS PRINCIPAUX SELON LES DIFFERENTS TYPES DE BROYAGE	181
FIGURE C2- 36 : CORRELATION ENTRE LES DONNEES CIBLES DE RC ET LES DONNEES PREDICTIVES OBTENUES...	187
FIGURE C2- 37 : ECARTS DE RC EN MPA ENTRE LES VALEURS REELLES ET LES VALEURS CALCULEES PAR LE RNA	187
FIGURE C2- 38 : CORRELATION ENTRE LES DONNEES CIBLES DE SSB ET LES DONNEES PREDICTIVES OBTENUES	188
FIGURE C2- 39 : ECARTS DE SSB EN CM ² /G ENTRE LES VALEURS REELLES ET LES VALEURS CALCULEES PAR LE RNA.....	188
FIGURE C2- 40 : ILLUSTRATION DE L'AMELIORATION DE LA PRECISION EN AUGMENTANT LE NOMBRE DE NEURONES POUR LA PREDICTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE BLAINE (15 NEURONES AU LIEU DE 5 PRECEDEMENT).....	189
FIGURE C3- 1 : PRESCRIPTIONS DE LA NORME EN 206-1 [2004] RELATIVES AUX VALEURS LIMITES APPLICABLES EN FRANCE POUR LA FORMULATION DES BETONS.....	194
FIGURE C3- 2 : AFFAISSEMENTS OBTENUS ET QUANTITE D'ADJUVANT EN % DU CIMENT LORS DU COULAGE DES BETONS.....	198
FIGURE C3- 3 : RESISTANCES EN COMPRESSION APRES 1, 3 ET 10 MOIS DE CURE HUMIDE	201
FIGURE C3- 4 : EVOLUTION DES RESISTANCES EN COMPRESSION EN FONCTION DU TEMPS ENTRE 1 ET 10 MOIS ..	203
FIGURE C3- 5 : GAIN DE RC (*) ILLUSTRANT LES CINETIQUES D'EVOLUTION DE 1 A 3MOIS, AINSI QUE DE 3 A 10 MOIS	203
FIGURE C3- 6 : POROSITES A L'EAU APRES 1 ET 3 MOIS DE CURE (F / TF: LIMITE DE DURABILITE CONSIDEREE COMME FAIBLE / TRES FAIBLE SELON LE GUIDE DE DURABILITE AFGC APREM [2004]).....	204
FIGURE C3- 7 : EVOLUTION DE LA POROSITE ENTRE 1 ET 3 MOIS (= POROSITE 3MOIS - POROSITE 1MOIS).....	205
FIGURE C3- 8 : VALEURS MOYENNES DE PERMEABILITE APPARENTE, A UNE PRESSION DE 2 BARS, APRES 3 MOIS DE CURE HUMIDE SUIVI D'UN ETUVAGE A 105°C.....	206
FIGURE C3- 9 : VALEURS MOYENNES DE PERMEABILITE INTRINSEQUE APRES 3 MOIS DE CURE HUMIDE SUIVI D'UN ETUVAGE A 105°C	207
FIGURE C3- 10 : DISTRIBUTIONS CUMULEES DES BETONS AV15, AP15 ET AV*15 EN FONCTION DU DIAMETRE (EN NM), APRES 3 MOIS DE CURE PUIS SECHAGE A 105°C PAR POROSIMETRIE AU MERCURE	208

TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURE C3- 11 : DISTRIBUTIONS PORALES VOLUMETRIQUES DES BETONS AV15, AP15 ET AV*15 EN FONCTION DU DIAMETRE (EN NM), APRES 3 MOIS DE CURE PUIS SECHAGE A 105°C PAR POROSIMETRIE AU MERCURE.....	209
FIGURE C3- 12 : TENDANCES DE POROSITES A L'EAU ET DE PERMEABILITES A L'AIR APRES 3 MOIS DE CURE PUIS SECHAGE A 105°C	210
FIGURE C3- 13 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES IONS CL- APRES 1 ET 3 MOIS DE CURE HUMIDE	212
FIGURE C3- 14 : REDUCTIONS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION LIEES A L'ACTIVITE POZZOLANIQUE DES ADDITIONS ENTRE 1 ET 3 MOIS DE CURE HUMIDE	214
FIGURE C3- 15 : RELATION ENTRE COEFFICIENT DE DIFFUSION DES CHLORURES ET POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU	214
FIGURE C3- 16 : PROFONDEUR DE CARBONATATION APRES 3 MOIS DE CURE SUIVIS D'UNE IMMERSION DANS UNE ATMOSPHERE A 4% DE CO ₂ DURANT 14, 28, 56 ET 90 JOURS.....	216
FIGURE C3- 17 : EVOLUTION DES PROFONDEURS DE CARBONATATION SUR LES BETONS XS3	217
FIGURE C3- 18: EVOLUTION DES PROFONDEURS DE CARBONATATION SUR LES BETONS XS1	217
FIGURE C3- 19 : RELATION ENTRE CINETIQUE DE CARBONATATION ACCELEREE (4% CO ₂) ET LES AUTRES PARAMETRES DE DURABILITE MESURES (POROSITE A L'EAU, PERMEABILITE A L'AIR, DIFFUSION DES CL ⁻ ET RESISTANCE EN COMPRESSION) A 3 MOIS.....	218
FIGURE C3- 20 : LIEN ENTRE POROSITE A L'EAU ET PENETRATION DU CO ₂	219
FIGURE C3- 21 : LIEN ENTRE RESISTANCE EN COMPRESSION ET PENETRATION DU CO ₂	219
FIGURE C3- 22 : EXPANSION LINEAIRE DU BETON (PAR RAPPORT AU JOUR D'ENTREE EN IMMERSION) EN FONCTION DU TEMPS (SEMAINES) DURANT LA PERIODE EN IMMERSION DANS LA SOLUTION D'ATTAQUE SULFATIQUE	222

RESUME

AUTEUR :

SOW Moustapha

TITRE :

REALISATION D'ECO-CIMENTS PAR LA VALORISATION DE
CENDRES VOLANTES DE CHARBON NON
CONVENTIONNELLES ISSUES DE CENTRALES THERMIQUES
SPREADER STOKER

**DIRECTEURS DE
THESE :**

TRIBOUT Christelle, Maître de conférences
CYR Martin, Professeur des Universités
Université Paul Sabatier-Toulouse III

L'objectif principal de cette thèse a été d'évaluer le potentiel de valorisation des cendres volantes de charbon issues de centrales thermiques Spreader Stoker (Cendres Volantes Spreader Stoker), dans la fabrication d'éco-ciments sur l'île de La Réunion. Nous avons dans un premier temps effectué une caractérisation physico-chimique des CVSS et vérifié leur réactivité. Deux voies de valorisation ont ensuite été retenues, l'une qui ne présente pas de valeur ajoutée mais qui permet de valoriser un volume important de CVSS par une stabilisation dans des matrices à base de ciment, l'autre qui offre une valeur ajoutée aux CVSS par une incorporation dans la fabrication de ciments composés. Le relargage en lixiviation a été étudié pour la première voie de valorisation retenue, puis, les effets des CVSS dans les matrices à base de ciment, notamment le rôle des imbrûlés contenus dans les cendres, ont été évalués aux états frais, durcissant et durci, suivi d'une petite exploitation numérique des données expérimentales. Enfin, une étude de durabilité sur des bétons à base de ciments de laboratoire a été faite par une approche comparative avec la pouzzolane naturelle, qui est actuellement utilisée pour la fabrication de ciments composés sur l'île de la Réunion.

MOTS CLES : Cendres volantes ; Spreader Stoker ; Valorisation ; Fabrication de ciments ; Eco-ciments

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE: Génie Civil

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions LMDC
135 avenue de Ranguet
31077 TOULOUSE CEDEX 4